ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BIERRUM-KOPENHAGEN, BORN-CAMBRIDGE, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, DONNAN-LONDON, DRUCKER-UPSALA, EBERT-KARLSRUHE, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-GÖTTINGEN, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FRANCK-KOPENHAGEN, FREUNDLICH-LONDON, FRUMKIN-MOSKAU, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-ZÜRICH, HEHRI-LÜTTICH, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-KOPENHAGEN, HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFE-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-DANZIG, KRÜGER-GREIFSWALD, KUHN-KARLSRUHE, LADENBURG-PRINCETON, LANDÉ-COLUMBUS, LANGE-ERLANGEN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-OXFORD, LUTHER-DRESDEN, MARK-WIEN, MECKE-HEIDELBERG, MEITNER-BERLIN, MEYER-GENF, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, J. UND W. NODDACK-BERLIN, PANETH-LONDON, POLANYI-MANCHESTER, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHEIBE-MÜNCHEN, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SIMON-OXFORD, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-PITTSBURGH, STRANSKI-SOFIA, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, v. WARTENBERG-GÖTTINGEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

173. BAND, 2. HEFT

MIT 22 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1935 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben im Mai 1935

Printed in Germany

Z. physik. Chem. (A)

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM [illegible]

Inhalt.

Seite

A. J. Rutgers, Zur Anwendung der Thermodynamik auf elektrische Gegenkräfte. (Eingegangen am 26. 2. 35) 73

St. v. Náray-Szabó und *L. Schönvey*, Das elektrochemische Verhalten der Ammoniumamalgame unter Druck. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 2. 35) 89

St. v. Náray-Szabó und *Zoltán Szabó*, Zur Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten. (Eingegangen am 28. 2. 35) 103

Julius Meyer, Über die molekulare Festigkeit von Flüssigkeiten. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 12. 2. 35) 106

Willi Klatt, Ebullioskopische Messungen an Lösungen von Ketonen und Aldehyden in Fluorwasserstoff. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 18. 2. 35) 115

F. Sauter, Über anormale Oberflächenspannungen verdünnter wässriger Flüssigkeitsfilme. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 2. 35) . . . 121

L. Lepin und *O. Strachow*, Über die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Elektrolyten an der Kohle. (Mit 5 Figuren im Text) (Eingegangen am 11. 2. 35) 129

Yoji Kondo und *Julius Carlberg*, Zur Kenntnis der ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure. (Eingegangen am 26. 2. 35) 141

Konstanty Hrynakowsky und *Marja Sangé*, Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in einigen Dreistoffsystemen organischer Komponenten. (I. Mitteilung.) (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 4. 35) 149

Bücherschau.

W. Finkelnburg, R. Mecke, O. Reinkober und R. Tamm, Tabellen und Ratengleichungen. Band 9, Abschnitt II 164

R. Gesemann, H. Hartel, H. Schmaltz, Schwingungs- und Wellenlehre, Wärmelehre. Bd. II, 2. Teil 165

K. Herrmann, Umsturz im Weltbild der Physik 165

A. v. Antropoff, Experimentelle Einführung in die Chemie 166

Eingegangene Bücher 167

Druckfehlerberichtigung 168

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

L. Schieben und *L. Terpagne*, Die Oberflächenspannung des Systems Schwefelsäure-Wasser. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 2. 35.)

Andrew Bingham, Die Theorie der potentiometrischen Fällungstitrationen bei der Anwendung von Elektrolyten von Elektroden zweiter Art. (Eingegangen am 28. 3. 35.)

Andrew Bingham, Über einige potentiometrische Titrationen mit Elektroden zweiter Art. (Eingegangen am 28. 3. 35.)

Erich Schröer und *Gerhard Becker*, Untersuchungen über den kritischen Zustand. V. Beitrag zur Kenntnis der Zähigkeit im kritischen Zustand. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 4. 35.)

Ernst Cohen, *W. A. Cohen-de Meester* und *A. K. W. A. van Eijnatten*, Die Gesetzmäßigkeit polymorpher Umwandlungen. III. Einfluß mechanischer Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 4. 35.)

Zur Anwendung der Thermodynamik auf chemische Gasgleichgewichte.

Von

A. J. Rutgers.

(Laboratorium voor physische scheikunde der Rijksuniversiteit te Gent.)

(Eingegangen am 25. 2. 35.)

§ 1. Die übliche thermodynamische Ableitung des M.W.G. für chemische Gasgleichgewichte beruht auf der Voraussetzung, dass die Reaktionsteilnehmer dem Reaktionsgemisch rein entzogen werden können; diese Voraussetzung ist, wenn man in der thermodynamischen Betrachtung nur Gleichgewichtsprozesse zulässt, für Dissoziationsprozesse nicht erfüllt.

§ 2. Es gelingt, eine einwandfreie thermodynamische Ableitung des M.W.G. zu geben für Dissoziationsprozesse vom Typus $2\,HCl \rightleftarrows H_2 + Cl_2$, indem man anstatt des undissoziierten 2 Mol HCl immer die Gleichgewichtsmischung von $2\,(1-x)$ Mol HCl, x Mol H_2 und x Mol Cl_2 betrachtet. Man findet denselben Ausdruck wie früher für die maximale Arbeit, nur bezieht diese sich jetzt auf den Prozess, bei dem 1 Mol H_2 und 1 Mol Cl_2 übergeführt werden nicht in 2 Mol undissoziierten HCl vom Druck p_{HCl}, sondern in 2 Mol Gleichgewichtsgemisch $(HCl + H_2 + Cl_2)$, in welchem HCl den Partialdruck p_{HCl} hat. Der alte Ausdruck für die maximale Arbeit der Reaktion $A + B \rightarrow C + D$ könnte in genau derselben Weise neu interpretiert werden.

§ 3. Die Gleichung für die Reaktionsisochore wird für Dissoziationsprozesse neu abgeleitet, in zwei verschiedene Weisen, und zwar einmal, indem man die reduzierten Wärmemengen, und einmal, indem man die maximale Arbeit betrachtet und deren bekannte Temperaturabhängigkeit benutzt.

§ 4 und § 5. Das M.W.G. und die Gleichung für die Reaktionsisochore werden für Dissoziationen, die mit Änderung der Molekülzahl verlaufen, durch analoge Betrachtungen gewonnen.

§ 1. Bei der Anwendung der Thermodynamik auf chemische Gasgleichgewichte stösst man auf die vielfach erwähnte Schwierigkeit, dass die üblichen Methoden auf den Fall einer Dissoziation, $H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2\,HCl$, nicht ohne weiteres anwendbar sind[1]). Es sei gestattet, den betreffenden Sachverhalt noch einmal in Erinnerung zu bringen.

Man beginnt die Ableitung des Massenwirkungsgesetzes (M.W.G.) z. B. immer mit der Betrachtung der Reaktion $a\,A + b\,B \rightleftarrows c\,C + d\,D$; man versucht also a Mol A und b Mol B mit Hilfe des VAN 'T HOFFschen

[1]) NERNST, W., Theoretische Chemie. 1926. S. 739. HERZFELD, K. F., Handb. d. Physik **9** (1926) 103. VAN DER WAALS-KOHNSTAMM, Lehrbuch der Thermostatik **1** (1927) 233.

Gleichgewichtskastens isotherm und reversibel überzuführen in c Mol C und d Mol D. Die Reaktionsteilnehmer werden in einer beliebigen Gleichgewichtsmischung in grosser Menge im Gleichgewichtsraum anwesend gedacht mit den Partialdrucken p'_A, p'_B, p'_C, p'_D.

Die Ausgangsprodukte aA und bB werden erst isotherm und umkehrbar von ihren willkürlichen Anfangsdrucken p_A und p_B auf p'_A und p'_B gebracht, dann durch semipermeable Wände in den Gleichgewichtsraum übergeführt, wo die Umsetzung stattfindet; die gebildeten cC und dD treten unter ihren Gleichgewichtsdrucken p'_C und p'_D durch entsprechende semipermeable Membrane in ihre mit Kolben versehene Zylinder ein, und schliesslich werden die Drucke p'_C und p'_D auf zwei andere beliebige Drucke, p_C und p_D, gebracht.

Die bei dem gesamten Prozesse $aA+bB \rightarrow cC+dD$ gewonnene Arbeit ist

$$\left.\begin{aligned} A_m &= RT\left[\ln\frac{p_A^a p_B^b}{p_A'^a p_B'^b}+\ln\frac{p_C'^c p_D'^d}{p_C^c p_D^d}\right]+(-a-b+c+d)RT \\ &= RT\left[\ln\frac{p_C'^c p_D'^d}{p_A'^a p_B'^b}-\ln\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}\right]+(-a-b+c+d)RT. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Für die Affinität findet man (Subtraktion des letzten Terms):

$$A' = RT[\Sigma\nu \ln p' - \Sigma\nu \ln p]. \quad (2)$$

Wiederholung des ganzen Prozesses mit Hilfe eines Gleichgewichtsraumes mit einer anderen Füllung (Partialdrucke p''_A, p''_B, p''_C, p''_D) ergibt

$$A'' = RT[\Sigma\nu \ln p'' - \Sigma\nu \ln p]. \quad (3)$$

Da aber die Affinität des Vorganges unabhängig von dem Zwischengefäss sein muss, gilt

$$A' = A'', \quad (4)$$

also

$$\Sigma\nu \ln p' = \Sigma\nu \ln p'' = \ln K_p, \quad (5)$$

womit das M.W.G. abgeleitet ist.

Diese Ableitung lässt sich nun nicht auf den Fall übertragen, wo sich auf der einen Seite der Reaktionsgleichung nur eine Molekülgattung befindet, wo es sich also z. B. um eine Dissoziation handelt. Denn dann kann die betreffende Molekülgattung dem Reaktionsgemische gar nicht rein entzogen werden, wie es in der Ableitung für die Produkte C und D vorausgesetzt wurde. Im Nernstschen Buche wird zur Aufrechterhaltung der Ableitung zwar empfohlen, die betreffende dissoziierende Molekülgattung schnell aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen und in einen Zustand zu bringen, in

welchen die Dissoziation nicht mehr stattfindet. Aber obwohl in dieser Weise unzweifelbar ein richtiges Resultat erzielt wird, so dürfte es doch seine Bedenken haben, dass man in dem Prozesse, auf welchem man die Thermodynamik anwendet, das Zustandekommen bestimmter Gleichgewichtszustände zu vermeiden sucht. Gegen eine andere Methode zur Beseitigung der Schwierigkeit, welche in der Anwendung eines negativen Katalysators besteht, dessen Anwesenheit die Dissoziation verhindern soll, werden im VAN DER WAALS-KOHNSTAMMschen Lehrbuch Bedenken erhoben[1]). Daselbst wird auch bemerkt, dass die hier angedeutete Schwierigkeit allgemeiner Art ist und in jeglicher thermodynamischen Behandlung dieses Dissoziationsfalles auftritt.

Im folgenden wird versucht, die thermodynamische Betrachtung für diesen Fall zu geben in einer Form, gegen die das soeben skizzierte Bedenken nicht erhoben werden kann.

§ 2. Wir behandeln also die Reaktion $H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2\,HCl$ mit Hilfe des VAN 'T HOFFschen Reaktionskastens. Die Änderung, die man dem üblichen Verfahren gegenüber anbringen muss, besteht nun darin, dass man dem aus dem Gleichgewichtsraum I austretenden HCl erlaubt, sich in seinem Zylinder II mit H_2 und Cl_2 ins Gleichgewicht zu setzen, wenn man also anstatt des undissoziierten hypothetischen 2 Mol HCl die Gleichgewichtsmischung von $2\,(1-x)$ Mol HCl, x Mol H_2 und x Mol Cl_2 betrachtet. Unsere Forderung lautet nun, dass die maximale Arbeit bei der isothermen und reversiblen Überführung von 1 Mol H_2 und 1 Mol Cl_2 von den Anfangsdrucken p_{H_2} und p_{Cl_2} in 2 Mol Gleichgewichtsgemisch vom Totaldruck P unabhängig von der Art der Füllung des Gleichgewichtskastens sein soll.

Es erhebt sich die Frage, ob der hier betrachtete Prozess an der entscheidenden Stelle, wo im Zylinder II HCl sich mit H_2 und Cl_2 ins Gleichgewicht setzt, nicht irreversibel ist. Dass dieses nicht der Fall ist, sieht man so ein, dass man erst eine kleine Menge HCl eintreten lässt und Gleichgewicht abwartet; dann lässt man eine neue kleine Menge zu; das Gleichgewicht ist differentiell gestört, man wartet, bis es wieder hergestellt ist, usw., genau wie bei der üblichen reversiblen Überführung von $A+B$ in $C+D$ mit dem Reaktionskasten; macht man noch die Anfangsmenge beliebig klein, so ist von Irreversibilität nicht die Rede.

---

[1]) VAN DER WAALS-KOHNSTAMM, loc. cit.

Es seien die Partialdrucke im Gleichgewichtsraum I p'_{HCl}, p'_{H_2}, p'_{Cl_2}; der Anfangspartialdruck des HCl in seinem Zylinder II ist also p'_{HCl}, der Anfangstotaldruck P', der Endpartialdruck p_{HCl}, der Endtotaldruck P; der Anfangs- und Enddissoziationsgrad in II sei x' bzw. x, so dass gilt:

$$p'_{HCl} = (1-x')\,P', \tag{6}$$

$$p_{HCl} = (1-x)\,P. \tag{7}$$

Weil hier das ideale Gasgesetz gilt, unabhängig davon, ob x mit P variiert oder nicht, so findet man für die maximale Arbeit

$$\left.\begin{aligned} A'_m &= RT\left[\ln\frac{p_{H_2}p_{Cl_2}}{p'_{H_2}p'_{Cl_2}} + 2\ln\frac{P'}{P}\right] \\ &= RT\left[\ln\frac{p_{H_2}p_{Cl_2}}{p'_{H_2}p'_{Cl_2}} + 2\ln\frac{p'_{HCl}}{p_{HCl}} + 2\ln\frac{1-x}{1-x'}\right] \\ &= RT\left[\ln\frac{p'^2_{HCl}}{p'_{H_2}p'_{Cl_2}} - \ln\frac{p^2_{HCl}}{p_{H_2}p_{Cl_2}} + 2\ln\frac{1-x}{1-x'}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Die Gleichheit von $1-x$ und $1-x'$, die wir, weil sie eine Folge des M.W.G. ist, hier nicht voraussetzen dürfen, wird folgendermassen bewiesen:

Man betrachte zwei Gleichgewichtsgemische, durch Dissoziation entstanden aus 2 Mol reinem HCl, von gleicher Temperatur doch verschiedenen Totaldrucken P' und P'', und führe sie auf zwei verschiedene Wege ineinander über, einmal durch direkte isotherme reversible Expansion, einmal durch Spaltung (mittels halbdurchlässiger Membrane) in H_2 und Cl_2, separate Expansion bis auf die passenden Partialdrucke, und Wiedervereinigung, alles isotherm und reversibel. Die Gleichheit der für diese zwei Prozesse berechnete maximale Arbeit ergibt die Gleichung

$$2\,RT\ln\frac{P'}{P''} = RT\ln\frac{p'_{H_2}p'_{Cl_2}}{p''_{H_2}p''_{Cl_2}} = 2\,RT\ln\frac{x'P'}{x''P''}, \tag{9}$$

also

$$x' = x''. \tag{10}$$

Der Dissoziationsgrad ist also unabhängig vom Totaldruck.

Aus (8) und (10) folgt:

$$A'_m = RT\left[\ln\frac{p'^2_{HCl}}{p'_{H_2}p'_{Cl_2}} - \ln\frac{p^2_{HCl}}{p_{H_2}p_{Cl_2}}\right]. \tag{11}$$

Für eine andere Füllung des Gleichgewichtsraumes, Partialdrucke p''_{HCl}, p''_{H_2}, p''_{Cl_2}, hätte sich ergeben:

$$A''_m = RT\left[\ln\frac{p''^2_{HCl}}{p''_{H_2}p''_{Cl_2}} - \ln\frac{p^2_{HCl}}{p_{H_2}p_{Cl_2}}\right]. \tag{12}$$

Es soll gelten

$$A'_m = A''_m. \tag{13}$$

Aus (11), (12) und (13) folgt:

$$\frac{p'^2_{HCl}}{p'_{H_2} p'_{Cl_2}} = \frac{p''^2_{HCl}}{p''_{H_2} p''_{Cl_2}} = K_p, \tag{14}$$

womit auch für den Dissoziationsfall das M.W.G. bewiesen ist.

Die hier gegebene Betrachtung legt es nahe, auch für die Reaktion

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

zu fragen nach der maximalen Arbeit, wenn 1 Mol A und 1 Mol B isotherm und reversibel übergeführt wird in dasjenige Gleichgewichtsgemisch, das entsteht, wenn man die im Reaktionskasten I gebildete 1 Mol C und 1 Mol D nicht in zwei gesonderte Zylinder, sondern in einen gemeinschaftlichen Raum II eintreten lässt, wo sie sich mit A und B ins Gleichgewicht setzen. In diesem Raume mögen C und D die Partialdrucke $p_C = p_D$ besitzen; die Ausgangsdrucke von A und B seien p_A und p_B. Man findet dann, wie leicht ersichtlich

$$A_m = RT\left[\ln K_p - \ln \frac{p_C p_D}{p_A p_B}\right], \tag{15}$$

also denselben Wert, wie im Falle der Überführung von 1 Mol A (p_A) und 1 Mol B (p_B) in (getrennt) 1 Mol C (p_C) und 1 Mol D (p_D).

Die Richtigkeit dieses etwas unerwarteten Resultates lässt sich auch leicht mit Hilfe der freien Energiefunktion F beweisen:

Zwischen F und der thermodynamischen Potentiale μ_K der im Gemisch anwesenden Stoffe besteht die Relation:

$$F = -pV + \Sigma n_K \mu_K. \tag{16}$$

Wenn mit $(A_m)_{alt}$ die maximale Arbeit des „alten" Prozesses gemeint ist, d. h. desjenigen Prozesses, bei dem 1 Mol A (von p_A) und 1 Mol B (von p_B) übergeführt wird in (getrennt) 1 Mol C (p_C) und 1 Mol D (p_D), so gilt:

$$(A_m)_{alt} = F(A, B) - F(C, D) = \mu_A + \mu_B - \mu_C - \mu_D. \tag{17}$$

Wenn mit $(A_m)_{neu}$ die maximale Arbeit gemeint ist desjenigen Prozesses, bei dem 1 Mol A (p_A) und 1 Mol B (p_B) übergeführt wird in 2 Mol Gleichgewichtsgemisch, in welchem C und D die Partialdrucke p_C und p_D haben, und welches besteht aus je x Mol A und B, und $(1-x)$ Mol C und D, so gilt:

$$\left.\begin{aligned}(A_m)_{neu} &= F(A,B) - F(A,R,C,D)\\ &= \mu_A + \mu_B - \{x(\mu'_A + \mu'_B) + (1-x)(\mu'_C + \mu'_D)\},\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

wo μ'_A, μ'_B, μ'_C und μ'_D die thermodynamischen Potentiale von A, B, C und D im Gleichgewichtsgemisch sind.

Für jedes Gleichgewichtsgemisch gilt:

$$\mu'_A+\mu'_B-\mu'_C-\mu'_D=0. \tag{19}$$

Aus (18) und (19):

$$(A_m)_{\text{neu}}=\mu_A+\mu_B-\mu'_C-\mu'_D. \tag{20}$$

Aus der Gleichheit der Enddrucke von C und D im „alten" und „neuen" Prozess folgt:

$$\mu_C=\mu'_C;\quad \mu_D=\mu'_D. \tag{21}$$

Aus (17), (20) und (21) folgt:

$$(A_m)_{\text{neu}}=(A_m)_{\text{alt}}. \tag{22}$$

Der Anschluss an (15) für $(A_m)_{\text{alt}}$ z. B. wird in üblicher Weise erzielt:

$$(A_m)_{\text{alt}}=-\Sigma\mu=-\Sigma\mu_{p=1}-RT\ln\frac{p_C p_D}{p_A p_B}. \tag{23}$$

Im Gleichgewichtsfall ist:

$$A_m=0=-\Sigma\mu_{p=1}-RT\ln K_p. \tag{24}$$

Also:

$$(A_m)_{\text{alt}}=RT\ln K_p-RT\ln\frac{p_C p_D}{p_A p_B} \tag{25}$$

in Übereinstimmung mit (15).

§ 3. Ein grosser Teil der Resultate, die man durch Anwendung der Thermodynamik auf chemische Vorgänge erhält, findet seinen Ausdruck in den Gleichungen:

$$A_m=RT[\ln K_p-\Sigma\nu\ln p], \tag{26}$$

$$A_m=W+T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v \quad\text{oder}\quad \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A_m}{T}\right)_v=-\frac{W}{T^2}, \tag{27}$$

$$\frac{d\ln K}{dT}=-\frac{Q}{RT^2}. \tag{28}$$

Für den Fall, wo vollständige Abtrennung der Reaktionsprodukte (also auch Abtrennung des undissoziierten HCl) als möglich vorausgesetzt wird, ist es leicht, aus den Gleichungen (26) und (27) die Gleichung (28) herzuleiten. Wenn man aber versucht, der eventuellen Unmöglichkeit dieser Abtrennung Rechnung zu tragen, so muss auch die Herleitung der Gleichung (28) revidiert werden. Der wesentliche Schritt besteht darin, dass man jetzt die Gleichung (26) interpretiert als den Ausdruck für die maximale Arbeit desjenigen Prozesses, bei dem 1 Mol H_2 (p_{H_2}) und 1 Mol Cl_2 (p_{Cl_2}) übergeführt wird in 2 Mol Gleichgewichtsgemisch (vom HCl-Partialdruck p_{HCl}).

Die weitere Durchführung der Rechnung kann auf zwei Weisen geschehen: Entweder, indem man sich basiert auf die Gleichung (27) (die direkt aus dem II H. S. abgeleitet werden kann und ganz allgemein gilt) und die Gleichung (26), welche bei der Differentiation nach T einen interessanten Beitrag liefert, der vom Terme $\Sigma \nu \ln p$ herrührt, und der dadurch verursacht wird, dass auch bei der Temperatur $T+dT$ Überführung in Gleichgewichtsgemisch stattfinden soll[1]); oder, indem man 1 Mol H_2 und 1 Mol Cl_2 in die Reaktionskasten I und II einen Kreisprozess zwischen T und $T+dT$ durchlaufen lässt und die Summe der reduzierten Wärmemengen gleich Null setzt. Wir geben erst den letzteren, etwas mühsamen Beweis, dann den ersteren, kurzen.

Der Dissoziationsgrad im Zylinder II sei wieder x, so dass gilt:

$$K = \frac{(HCl)^2}{(H_2)(Cl_2)} = \frac{4(1-x)^2}{x^2}, \tag{29}$$

$$d \ln K = \left(-\frac{2}{1-x} - \frac{2}{x} \right) dx = -\frac{2\,dx}{x(1-x)}. \tag{30}$$

Es sei Q die Wärmemenge, die abgeführt werden muss, wenn 1 Mol H_2 und 1 Mol Cl_2 sich isotherm umsetzen in 2 Mol HCl. Bei der Temperatur T seien die Partialdrucke im Kasten I p_{H_2}, p_{Cl_2}, p_{HCl}, bei $T+dT$ seien sie $p_{H_2}+\Delta p_{H_2}$, $p_{Cl_2}+\Delta p_{Cl_2}$, $p_{HCl}+\Delta p_{HCl}$.

α) In der ersten Phase des Prozesses werden 1 Mol H_2 und 1 Mol Cl_2 von den „richtigen" Anfangsdrucken p_{H_2} und p_{Cl_2} aus ihren bzw. Zylindern in den Kasten I hineingepresst, wo die Umsetzung stattfindet, während man zu gleicher Zeit 2 Mol HCl durch Hinausziehen seines Stempels in seinen Zylinder II eintreten lässt, wo es sich teilweise dissoziiert. So entsteht $2(1-x)$ Mol HCl, so dass abgeführt werden muss

$$(1-x)\,Q.$$

Die Verbindung zwischen I und II wird unterbrochen.

β) Jetzt wird bei konstantem Volumen die Temperatur des ganzen Systems auf $T+dT$ gebracht. Zugeführt werden muss die Wärmemenge

$$Q_{III}\,dT + \{x C_{H_2} + x C_{Cl_2} + 2(1-x) c_{HCl}\}\,dT + Q\,dx,$$

wenn Q_{III} die totale spezifische Wärme des Gemisches in I ist, C_{H_2} usw. die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen vorstellen, und dx die Änderung des Dissoziationsgrades ist.

[1]) Diese Form des Beweises verdankt der Verfasser einer freundlichen brieflichen Mitteilung von Herrn Dr. Bijvoet in Amsterdam.

Jetzt ist in I der HCl-Partialdruck um Δp_{HCl} gestiegen. In II aber gilt:

$$v p_{HCl} = 2\,(1-x)\,R\,T. \tag{31}$$

$$\ln v + \ln p_{HCl} = \ln 2 + \ln (1-x) + \ln R + \ln T. \tag{32}$$

$$\frac{d p_{HCl}}{p_{HCl}} = \frac{d T}{T} - \frac{d x}{1-x}. \tag{33}$$

Der Partialdruck des HCl in II ist also noch zu vergrössern um den (eventuell negativen) Betrag

$$d' p_{HCl} = \Delta p_{HCl} - d p_{HCl}. \tag{34}$$

Dieses wird erreicht durch:

γ) Isotherme Kompression, wobei abgeführt werden muss

$$-p\,d v = v\,d p = 2R(T+dT)\frac{d p}{p} = 2R(T+dT)\frac{d' p_{HCl}}{p_{HCl}}$$

$$= 2R(T+dT)\frac{\Delta p_{HCl} - d p_{HCl}}{p_{HCl}} = 2R(T+dT)\left(\frac{\Delta p_{HCl}}{p_{HCl}} - \frac{dT}{T} + \frac{dx}{1-x}\right).$$

Hier bezeichnet p den Totaldruck des Gemisches in II, und es ist benutzt die Beziehung

$$\frac{d p}{p} = \frac{d' p_{HCl}}{p_{HCl}}, \tag{35}$$

welche darauf beruht, dass bei dieser Dissoziation, bei welcher die Molekülzahl sich nicht ändert, der Dissoziationsgrad unabhängig vom Volumen ist (vgl. § 2). Jetzt wird die Verbindung zwischen II und I wieder hergestellt.

δ) Der Inhalt von II wird als 2 Mol HCl in I eingepresst, wo die Umsetzung in 1 Mol H_2 und 1 Mol Cl_2 stattfindet, welche dann aus dem Raum I durch ihre halbdurchlässige Membrane in ihre bzw. Zylinder eintreten, alles bei der Temperatur $T+dT$. Zugeführt werden muss

$$(1-x-dx)\,(Q+dQ).$$

Die Verbindung zwischen I und die zwei Zylinder wird verbrochen.

ε) Die Temperatur des ganzen Systems wird bei konstantem Volumen auf T gebracht. Abgeführt wird

$$Q_{III}\,dT + (C_{H_2} + C_{Cl_2})\,dT.$$

Der Druck des H_2 ist jetzt $p_{H_2} + \Delta p_{H_2} - p_{H_2}\frac{dT}{T}$. Er muss, um den Anfangszustand wieder zu erreichen, noch vergrössert werden um den (eventuell negativen) Betrag

$$d' p_{H_2} = -\Delta p_{H_2} + p_{H_2}\frac{dT}{T}. \tag{36}$$

Dieses wird erreicht durch:

η) Isotherme Kompression; entsprechendes gilt für Cl_2; abgeführt wird

$$-p\,dv = v\,dp = RT\left(\frac{d'p_{H_2}}{p_{H_2}} + \frac{d'p_{Cl_2}}{p_{Cl_2}}\right) = RT\left(-\frac{\Delta p_{H_2}}{p_{H_2}} + \frac{dT}{T} - \frac{\Delta p_{Cl_2}}{p_{Cl_2}} + \frac{dT}{T}\right).$$

Jetzt hat das ganze System den Anfangszustand wieder erreicht; die Summe der zugeführten reduzierten Wärmemengen ist also gleich Null.

$$\left.\begin{aligned} &-\frac{(1-x)Q}{T} + \frac{Q_{III}\,dT}{T} + \frac{xC_{H_2} + xC_{Cl_2} + 2(1-x)C_{HCl}}{T}\,dT \\ &+\frac{Q\,dx}{T} - 2R\left(\frac{\Delta p_{HCl}}{p_{HCl}} - \frac{dT}{T} + \frac{dx}{1-x}\right) + (1-x-dx)\frac{Q+dQ}{T+dT} \\ &-\frac{Q_{III}\,dT}{T} - \frac{C_{H_2}+C_{Cl_2}}{T}\,dt - R\left(-\frac{\Delta p_{H_2}}{p_{H_2}} - \frac{\Delta p_{Cl_2}}{p_{Cl_2}} + 2\frac{dT}{T}\right) = 0. \end{aligned}\right\} \quad (37)$$

Nach Vereinfachung

$$\left.\begin{aligned} &(1-x)\,d\frac{Q}{T} + (1-x)\frac{2C_{HCl} - C_{H_2} - C_{Cl_2}}{T}\,dT \\ &+R\left(\frac{2\Delta p_{HCl}}{p_{HCl}} - \frac{\Delta p_{Cl_2}}{p_{Cl_2}} - \frac{\Delta p_{H_2}}{p_{H_2}}\right) - 2R\frac{dx}{1-x} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (38)$$

Mit (30) und mit

$$\frac{dQ}{dT} = C_{H_2} + C_{Cl_2} - 2C_{HCl}, \quad (39)$$

$$d\ln K = \frac{2\Delta p_{HCl}}{p_{HCl}} - \frac{\Delta p_{H_2}}{p_{H_2}} - \frac{\Delta p_{Cl_2}}{p_{Cl_2}} \quad (40)$$

folgt:

$$\frac{d\ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}. \quad (28)$$

Der andere Weg ist kurz:

Man führe 1 Mol H_2 und 1 Mol Cl_2 vom Drucke 1 bei T über in 2 Mol Gleichgewichtsgemisch, in dem der HCl-Partialdruck 1 ist; der Dissoziationsgrad sei wieder x. Dann ist (vgl. § 2):

$$A_m = RT\ln K. \quad (41)$$

Man führe nun bei $T+dT$ 1 Mol H_2 und 1 Mol Cl_2 (das Volumen wird konstant gehalten, Druck also $1+dT/T$) über in 2 Mol Gleichgewichtsgemisch, in dem der Dissoziationsgrad $x+dx$, der HCl-Partialdruck also $1+dT/T-dx/(1-x)$ ist. Dann gilt

$$\left.\begin{aligned} A_m + dA_m &= R(T+dT)\left[\ln K + d\ln K - \ln\frac{(1+dT/T-dx/1-x)^2}{(1+dT/T)^2}\right] \\ &= R(T+dT)\left[\ln K + d\ln K + \frac{2\,dx}{1-x}\right] \end{aligned}\right| \quad (42)$$

$$d\left(\frac{A_m}{T}\right) = R\left[d\ln K + \frac{2\,dx}{1-x}\right] = R(1-x)\,d\ln K \quad (43)$$

(mit Hilfe von (30)).

Weil sich nur 2 $(1-x)$ Mol HCl bildet, so ist

$$W=(1-x)Q. \tag{44}$$

Aus (27), (43) und (44) folgt:

$$\frac{d\ln K}{dT}=-\frac{Q}{RT^2}. \tag{45}$$

§ 4. Analoge Betrachtungen können durchgeführt werden für den Fall, dass es sich um eine Dissoziation handelt, wo noch immer auf der einen Seite der Reaktionsgleichung sich zwei verschiedene Molekülarten befinden, welche aber mit einer Änderung der Molekülzahl verläuft.

Bei der Durchführung dieser Rechnungen zeigte sich, dass nichts prinzipiell Neues dabei auftrat, nur, dass die Rechnungen sich komplizieren. Der Vollständigkeit halber mögen diese im folgenden noch angeführt werden:

Für den Fall einer Reaktion, bei welcher die Molekülzahl sich ändert

$$2\,H_2+O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O,$$

wird die Ableitung des M.W.G., genau wie im § 2, in zwei Schritte vollzogen.

Erst wird untersucht, wie der Dissoziationsgrad x des Gleichgewichtsgemisches, das durch Dissoziation von 2 Mol H_2O entstanden ist, sich ändert mit dem Drucke (natürlich wieder ohne dabei sich auf das M.W.G. zu stützen).

Man betrachte dazu wieder zwei solche Gleichgewichtsgemische, beide durch Dissoziation aus 2 Mol H_2O entstanden, von gleicher Temperatur doch verschiedenen Totaldrucken P und $P+dP$ und führe sie auf zwei verschiedene Wege ineinander über, einmal durch direkte isotherme reversible Expansion, einmal durch Spaltung in H_2 und O_2, separate Expansion bis auf die passenden Partialdrucke und Wiedervereinigung.

Die Gleichheit der für diese beiden Prozesse berechneten maximalen Arbeit ergibt die Gleichung für den Zusammenhang zwischen x und P.

Das Volumen sei V_0, die Anzahl der Moleküle H_2O ist $2\,(1-x)$, der Moleküle H_2 $2\,x$, O_2 x; Totalanzahl Moleküle $2+x$. Die Partialdrucke sind

$$p_{H_2}=\frac{2x}{2+x}P, \tag{46}$$

$$p_{O_2}=\frac{x}{2+x}P. \tag{47}$$

Bei der Spaltung leistet das Gas die Arbeit

$$3\,RT-(2+x)\,RT=(1-x)\,RT. \tag{48}$$

Man hat jetzt erhalten 2 Mol H_2 vom Volumen V_0/x, 1 Mol O_2 vom Volumen V_0/x.

Diese leisten bei der Expansion die Arbeit

$$\text{für } H_2\text{: } p_{H_2}dV=-V\,dp_{H_2}=-\frac{2V_0}{x}\,d\frac{Px}{2+x}, \tag{49}$$

$$\text{für } O_2\text{: } p_{O_2}dV=-V\,dp_{O_2}=-\frac{V_0}{x}\,d\frac{Px}{2+x}. \tag{50}$$

Bei der Wiederherstellung der Mischung wird auf das Gas die Arbeit geleistet:

$$(1-x-dx)\,RT. \tag{51}$$

Total leistet das Gas die Arbeit:

$$-\frac{3V_0}{x}\,d\frac{Px}{2+x}+RT\,dx. \tag{52}$$

Für die Mischung gilt:

$$PV_0=(2+x)\,RT, \tag{53}$$

$$P\,dV_0=-V_0\,dP+RT\,dx. \tag{54}$$

Aus der Gleichheit der maximalen Arbeiten (52) und (54) folgt:

$$\frac{3}{x}\,d\frac{Px}{2+x}=dP, \tag{55}$$

$$\frac{3}{x}\frac{1}{2+x}\left(P\,dx+x\,dP-\frac{xP}{2+x}\,dx\right)-dP=0, \tag{56}$$

$$\frac{dP}{P}+\frac{6\,dx}{x\,(1-x)\,(2+x)}=0. \tag{57}$$

Dies ist die gesuchte Gleichung. Dass sie in Übereinstimmung mit dem M.W.G. ist (sie ist natürlich weniger allgemein, da nur sehr spezielle Gasmischungen betrachtet wurden) sieht man so ein:

(57) kann man schreiben:

$$\frac{dP}{P}+\frac{3\,dx}{x}+\frac{2\,dx}{1-x}-\frac{dx}{2+x}=0, \tag{58}$$

$$P\frac{x^3}{(1-x)^2\,(2+x)}=C. \tag{59}$$

$$(2+x)\,RT=PV_0. \tag{53}$$

Durch Multiplikation von (59) und (53) erhält man:

$$RT\frac{x^3}{(1-x)^2\,V_0}=C. \tag{60}$$

Es gilt:

$$p_{H_2O}=\frac{2\,(1-x)}{2+x}\,P. \tag{61}$$

Aus (46), (47) und (61) folgt mit dem M.W.G.:

$$\frac{4(1-x)^2(2+x)^3}{(2+x)^2 \cdot 4x^3 P} = C' \tag{62}$$

in Übereinstimmung mit (59).

Aus (62) und (53) folgt:

$$\frac{(1-x)^2 V_0}{x^3} = C' RT \tag{63}$$

in Übereinstimmung mit (60).

Im Besitz der Gleichung (57) kann man den zweiten Schritt tun zur allgemeinen Ableitung des M.W.G.

Die Partialdrucke im Gleichgewichtsraume seien p'_{H_2O}, p'_{H_2}, p'_{O_2}; man führe nun 2 Mol H_2 und 1 Mol O_2 von den Anfangsdrucken p_H und p_{O_2} mit Hilfe dieses Gleichgewichtskastens über in 2 Mol H_2O, lässt diese in den Zylinder II eintreten, wo sie sich wieder teilweise dissoziieren, und lässt dann dieses Gemisch sich expandieren von dem Anfangspartialdruck p'_{H_2O} und Totaldruck P' zu den Enddrucken p_{H_2O} und P.

Die Arbeit bei der Expansion des H_2 und O_2 beträgt

$$2RT \ln \frac{p_{H_2}}{p'_{H_2}} + RT \ln \frac{p_{O_2}}{p'_{O_2}}. \tag{64}$$

Die Arbeit bei der Überführung von 2 Mol H_2 und 1 Mol O_2 in $2+x'$ Mol Gemisch beträgt

$$(x'-1)RT. \tag{65}$$

Für die Berechnung der Expansionsarbeit der Gleichgewichtsmischung in II beachte man, dass nach (61) gilt:

$$\frac{dp_{H_2O}}{p_{H_2O}} = \frac{dP}{P} - \frac{dx}{1-x} - \frac{dx}{2+x}. \tag{66}$$

Aus (66) und (58) folgt:

$$\frac{dp_{H_2O}}{p_{H_2O}} = -\frac{3dx}{x} - \frac{2dx}{1-x} + \frac{dx}{2+x} - \frac{dx}{1-x} - \frac{dx}{2+x} = -\frac{3dx}{x(1-x)}. \tag{67}$$

Durch Vergleich von (67) und (57):

$$\frac{dp_{H_2O}}{p_{H_2O}} = \frac{2+x}{2}\frac{dP}{P}. \tag{68}$$

Für das Gemisch in II gilt:

$$PV = (2+x)RT.$$

$$PdV = -VdP + RTdx = -(2+x)RT\frac{dP}{P} + RTdx. \tag{69}$$

Mit Hilfe von (68) folgt nun:

$$PdV = -2\frac{dp_{H_2O}}{p_{H_2O}} + RTdx. \tag{70}$$

Für die Expansionsarbeit findet man nun durch Integration von (70):

$$\int P dV = -\ln \frac{p'^2_{H_2O}}{p'^2_{H_2O}} + RT(x - x'). \tag{71}$$

Für die totale maximale Arbeit folgt aus (64), (65) und (71):

$$A'_{\max} = RT\left[\ln \frac{p'^2_{H_2} p_{O_2}}{p'^2_{H_2} p'_{O_2}} - \ln \frac{p'^2_{H_2O}}{p'^2_{H_2O}}\right] - RT(1-x). \tag{72}$$

Anstatt (72):

$$A'_{\max} = RT\left[\ln \frac{p'^2_{H_2O}}{p'^2_{H_2} p'_{O_2}} - \ln \frac{p'^2_{H_2O}}{p^2_{H_2} p_{O_2}}\right] - RT(1-x). \tag{73}$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von dem entsprechenden Ausdruck in dem § 2 nur um den trivialen Term $-RT(1-x)$.

Für eine andere Füllung des Gleichgewichtsraumes, Partialdrucke p''_{H_2O}, p''_{H_2}, p''_{O_2}, hätte sich ergeben:

$$A''_{\max} = RT\left[\ln \frac{p''^2_{H_2O}}{p''^2_{H_2} p''_{O_2}} - \ln \frac{p^2_{H_2O}}{p^2_{H_2} p_{O_2}}\right] - RT(1-x). \tag{74}$$

Aus (13) folgt dann wieder:

$$\frac{p'^2_{H_2O}}{p'^2_{H_2} p'_{O_2}} = \frac{p''^2_{H_2O}}{p''_{H_2} p''_{O_2}} = K_p, \tag{75}$$

womit auch für den Fall der Änderung der Molekülzahl das M.W.G. bewiesen ist.

§ 5. Jetzt steht noch aus die Ableitung der Beziehung (45) für Reaktionen, die mit Änderung der Molekülzahl verlaufen. Hierzu braucht man einige weitere Hilfsformeln, weil jetzt auch immer der Einfluss von Temperaturänderungen berücksichtigt werden muss.

Man führe die Konzentrationen ein:

$$c_W = \frac{2(1-x)}{V}; \quad c_H = \frac{2x}{V}; \quad c_O = \frac{x}{V}.$$

Hier ist zur bequemeren Schreibweise c_H statt c_{H_2} gesetzt.

$$K = \frac{(1-x)^2 V}{x^3}, \tag{73}$$

$$\frac{dK}{K} = \frac{dV}{V} - \frac{2\,dx}{1-x} - \frac{3\,dx}{x} = \frac{dV}{V} + \frac{x-3}{x(1-x)}\,dx, \tag{74}$$

$$PV = RT(2+x), \tag{75}$$

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} + \frac{dx}{2+x}, \tag{76}$$

$$p_W V = 2RT(1-x), \tag{77}$$

$$\frac{dp_W}{p_W} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dx}{1-x}. \tag{78}$$

Mit Hilfe von (74) gehen (76) und (78) über in:

$$\frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} - \frac{dK}{K} - \frac{6\,dx}{x(1-x)(2+x)}, \tag{79}$$

$$\frac{dp_W}{p_W} = \frac{dT}{T} - \frac{dK}{K} - \frac{3\,dx}{x(1-x)}. \tag{80}$$

Bei konstanter Temperatur gilt:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{6\,dx}{x(1-x)(2+x)}, \tag{81}$$

$$\frac{dp_W}{p_W} = -\frac{3\,dx}{x(1-x)}. \tag{82}$$

Aus (81) und (82) folgt:

$$\frac{dP}{P} = \frac{2}{2+x}\frac{dp_W}{p_W}. \tag{83}$$

Bei konstantem Volumen gilt (vgl. (76) und (74) bzw. (78) und (74)):

$$\frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} + \frac{x(1-x)}{(2+x)(x-3)}\frac{dK}{K}, \tag{84}$$

$$\frac{dp_W}{p_W} = \frac{dT}{T} - \frac{x}{x-3}\frac{dK}{K}. \tag{85}$$

Aus (75) folgt bei konstanter Temperatur:

$$PdV + VdP = RT\,dx. \tag{86}$$

$$\left.\begin{aligned} PdV &= -VdP + RT\,dx = -RT(2+x)\frac{dP}{P} + RT\,dx \\ &= -2RT\frac{dp_W}{p_W} + RT\,dx. \end{aligned}\right\} \tag{87}$$

Wir beschreiben jetzt genau den analogen Kreisprozess wie in § 3; ein Unterschied besteht nur insofern, als das Gleichgewichtsgemisch in II nun auch bei Volumenänderungen seinen Dissoziationsgrad ändert; wir definieren jetzt dx_V und dx_T als die Änderungen im Dissoziationsgrad infolge Volumenänderung bei konstanter Temperatur bzw. Temperaturänderung bei konstantem Volumen.

Wir finden jetzt für die zu- oder abzuführenden Wärmemengen:

α) Abgeführt werden muss

$$(1-x)\,RT + (1-x)Q. \tag{88}$$

β) Zugeführt wird

$$Q_{///}\,dT + \{2x\,C_H + x\,C_O + 2(1-x)\,C_W\}\,dT + Q\,dx_T. \tag{89}$$

Aus (74) folgt: $$dx_T = \frac{x(1-x)}{x-3}\frac{dK}{K}. \tag{90}$$

Infolge der Temperatursteigung erhöht sich der Partialdruck des Wassers um den Betrag (vgl. (85)):

$$\frac{dp_W}{p_W} = \frac{dT}{T} - \frac{x}{x-3}\frac{dK}{K}.$$

Er muss also noch steigen:

$$\frac{d' p_W}{p_W} = \frac{\Delta p_W}{p_W} - \frac{d p_W}{p_W} = \frac{\Delta p_W}{p_W} - \frac{dT}{T} + \frac{x}{x-3}\frac{dK}{K}. \tag{91}$$

γ) Das wird erreicht durch isotherme Kompression, wobei abgeführt wird (siehe auch (87)):

$$-Q\,dx_V + 2RT\frac{d' p_W}{p_W} - RT\,dx_V. \tag{92}$$

δ) Zugeführt wird

$$(1-x-dx)(Q+dQ)+(1-x-dx)\,R(T+dT). \tag{93}$$

ε) Abgeführt wird

$$Q_{III}\,dT+(2\,C_H+C_O)\,dT. \tag{94}$$

Der Druck des H_2 ist jetzt

$$p_H + \Delta p_H - p_H\frac{dT}{T}.$$

(Hier ist zur bequemeren Schreibweise p_H statt p_{H_2} gesetzt.)

Er muss also noch vergrössert werden um den Betrag

$$d' p_H = -\Delta p_H + p_H\frac{dT}{T}. \tag{95}$$

Entsprechendes gilt für

$$d' p_O = -\Delta p_O + p_O\frac{dT}{T}. \tag{96}$$

η) Bei der isothermen Kompression wird abgeführt

$$\left.\begin{aligned} -p\,dv = v\,dp &= RT\left(2\frac{d' p_H}{p_H} + \frac{d' p_O}{p_O}\right) \\ &= RT\left(-\frac{2\Delta p_H}{p_H} - \frac{\Delta p_O}{p_O} + \frac{3\,dT}{T}\right). \end{aligned}\right\} \tag{97}$$

Setzt man die Summe der reduzierten Wärmemengen gleich Null, so findet man:

$$\left.\begin{aligned} &-(1-x)R-(1-x)\frac{Q}{T}+\frac{Q_{III}\,dT}{T}-(1-x)\frac{2C_H+C_O-2C_W}{T}\,dT \\ &+\frac{Q}{T}\,dx_T+\frac{Q}{T}\,dx_V-2R\frac{d' p_W}{p_W}+R\,dx_V \\ &+(1-x)\frac{Q+dQ}{T+dT}-\frac{Q}{T}\,dx+(1-x-dx)\,R \\ &-\frac{Q_{III}}{T}\,dT+R\left(\frac{2\Delta p_H}{p_H}+\frac{\Delta p_O}{p_O}-\frac{3\,dT}{T}\right)=0. \end{aligned}\right\} \tag{98}$$

Bedenkt man, dass gilt:

$$2C_H + C_O - 2C_W = \frac{dQ}{dT}, \tag{99}$$

$$\frac{p_W^2}{p_H^2\,p_O} = \frac{K}{RT}, \tag{100}$$

$$\frac{2\,\Delta p_W}{p_W} - \frac{2\,\Delta p_H}{p_H} - \frac{\Delta p_O}{p_O} = \frac{dK}{K} - \frac{dT}{T}, \tag{101}$$

$$dx = dx_T + dx_V, \tag{102}$$

so findet man:

$$\left.\begin{aligned}(1-x)d\frac{Q}{T} - (1-x)\frac{dQ}{T} \\ + R\left(-\frac{2\,d'\,p_W}{p_W} - dx_T + \frac{2\,\Delta p_H}{p_H} + \frac{\Delta p_O}{p_O} - \frac{3\,dT}{T}\right) = 0.\end{aligned}\right\} \tag{103}$$

Oder aber, mit (91) und (90):

$$\left.\begin{aligned}-(1-x)\frac{Q}{T^2}\,dT + R\left(-\frac{2\,\Delta p_W}{p_W} + \frac{2\,dT}{T} - \frac{2x}{x-3}\frac{dK}{K}\right. \\ \left. - \frac{x(1-x)}{x-3}\frac{dK}{K} + \frac{2\,\Delta p_W}{p_H} + \frac{\Delta p_O}{p_O} - \frac{3\,dT}{T}\right) = 0.\end{aligned}\right\} \tag{104}$$

Mit (101):

$$-(1-x)\frac{Q}{T^2}\,dT + R\left(-\frac{dK}{K} + \frac{dT}{T} + \frac{2\,dT}{T} - \frac{3\,dT}{T} + x\frac{dK}{K}\right) = 0. \tag{105}$$

$$-(1-x)\frac{Q}{T^2}\,dT - R(1-x)\frac{dK}{K} = 0 \tag{106}$$

oder

$$\frac{d\ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}. \tag{45}$$

Es ist dem Verfasser eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. Bijvoet in Amsterdam seinen herzlichen Dank auszusprechen für das freundliche Interesse, welches er diesen Betrachtungen entgegengebracht hat.

Das elektrochemische Verhalten des Ammoniumamalgams unter Druck.

Von

St. v. Náray-Szabó und L. Szlatinay.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 2. 35.)

Bisher wurden keine Potentialmessungen an Ammoniumamalgam (A.) ausgeführt. Die grosse Zersetzlichkeit des A. kann einerseits durch Abkühlung, andererseits aber durch Druckerhöhung so weit herabgesetzt werden, dass gut reproduzierbare Potentialmessungen möglich werden. Drucke von 30 bis 600 Atm. wurden bei 0° angewandt. Das A. wurde durch Elektrolyse dargestellt aus Lösungen von Ammoniumbromid mit Quecksilberkathode; als Bezugselektrode diente Hg/Hg_2Br_2, NH_4Br, dessen Potential sich gegen die Kalomelelektrode vollständig konstant und reproduzierbar erwies. Bei der Potentialmessung des A. wurde die Elektrolyse auf $^1/_{40}$ sec unterbrochen. — Die Untersuchung der so gemessenen Kathodenpotentiale ergab 1. eine Abhängigkeit von der NH_4^+-Aktivität der Lösung, dagegen eine Unabhängigkeit vom p_H, soweit letzteres nicht so gross ist, dass die Abscheidung unmöglich wird; 2. einen linearen Zusammenhang des Potentials mit dem Logarithmus der Stromdichte $\varepsilon_H = a - b \log I/q$ (ε_H-Potential, bezogen auf die n-Wasserstoffelektrode, a und b Konstanten, I Stromstärke, q Kathodenoberfläche). Daraus wird gefolgert, dass die Abscheidung der Ammoniumionen ähnlich erfolgt, wie die der Wasserstoffionen nach Erdey-Grúz und Volmer, d. h. der potentialbestimmende, verzögerte Vorgang ist die Entladung der NH_4^+-Ionen.

Es ist eine altbekannte Tatsache, dass durch Elektrolyse von Ammoniumsalzlösungen mit Quecksilberkathode ein zersetzliches A. entsteht[1]). In diesem verhält sich das Ammoniumradikal NH_4 wie ein Alkalimetall, da es z. B. Schwermetalle aus ihren Salzlösungen abzuscheiden vermag[2]), einen starken lichtelektrischen Effekt zeigt usw.

Das elektrochemische Verhalten, insbesondere das Potential des A., ist noch kaum erforscht. Ohne Zweifel ist daran die grosse Zersetzlichkeit des A. Schuld. Le Blanc[3]) hat nur Zersetzungsspannungen bei der Elektrolyse von Ammonium- und substituierten Ammoniumsalzlösungen zwischen einer Quecksilberkathode und einem amalgamierten Zinkstab gemessen. Seine Ergebnisse waren nicht gut

[1]) Seebeck, Gehlens Ann. **5**, 482. [2]) Cohen, Z. Elektrochem. 8 (1908) 551.
[3]) Le Blanc, Z. physik. Chem. 8 (1891) 299; **5** (1890) 467.

reproduzierbar. Wir wollten daher das Potential ε_H des kathodisch gebildeten A. unter reproduzierbaren Verhältnissen und verschiedenen Versuchsbedingungen messend verfolgen.

Beschreibung der Versuche.

Zuerst wurde versucht, das Potential von elektrolytisch dargestelltem A. bei gewöhnlichem Druck gegen eine n-Kalomelelektrode zu messen, und zwar während der Elektrolyse einerseits (direkt) und auch möglichst schnell nach Unterbrechung des elektrolysierenden Stromes. Es stellte sich heraus, dass die so erhaltenen Werte wegen der schnellen Zersetzung des A. nicht reproduzierbar sind. Durch Abkühlen auf $-10°$ wurden die Verhältnisse zwar verbessert, indem die Abweichungen auf 8 bis 10 mV verringert und das Kathodenpotential stark erhöht wurde, doch konnten wir die gewünschte Genauigkeit auf diese Weise nicht erreichen. Daher haben wir versucht, die Elektrolyse und Potentialmessung unter Druck auszuführen. Obzwar bisher nicht erwiesen war, dass der Zerfall von A. in NH_3 und H_2 ein umkehrbarer Vorgang ist, haben wir eine ausserordentliche Verzögerung des Zerfalles durch Erhöhen des Druckes erreicht. Dadurch wurden gut reproduzierbare und genügend genaue Potentialmessungen ermöglicht, welche Bildung und Zerfall des A. näher zu studieren gestatten.

Wollen wir A. in einer geschlossenen Apparatur elektrolytisch darstellen, so kann Chlorid, Sulfat oder Nitrat als Elektrolyt nicht in Frage kommen wegen der störenden Chlor- bzw. Sauerstoffentwicklung. Daher haben wir in sämtlichen Versuchen Ammoniumbromidlösung angewandt und das Gefäss so angeordnet, dass Kathode, Anode und Bezugselektrode durch lange und schmale Elektrolytschichten voneinander getrennt waren. Das anodisch abgeschiedene Brom konnte während der Dauer eines Versuches nicht zur Kathode bzw. Bezugselektrode gelangen.

Zu Versuchen unter 30 bis 50 Atm. Druck haben wir ein dreischenkeliges Gefäss aus starkwandiger Glaskapillare mit 3 mm innerem Durchmesser benutzt. Jeder Schenkel war mit einer Platindrahtelektrode versehen; der mittlere diente zur Aufnahme der Bezugselektrode, die beiden anderen als Kathoden- bzw. Anodenraum. Das Glasgefäss wurde mit Picein in eine mit Gewinde versehene Bronzefassung eingeklebt und durch Kupferkapillarrohr mit einem Manometer und dem Reduktionsventil einer Wasserstoffbombe verbunden

(siehe Fig. 1). Man konnte auf diese Weise nach Ausspülen der Luft einen Druck bis 50 Atm. in der Apparatur einstellen und konstant halten. Sauerstoff wurde aus der Lösung durch längeres Einleiten von Wasserstoff verdrängt. Mehr als 50 Atm. haben die Einschmelzungen nicht vertragen; Messungen unter höherem Druck wurden daher in einem prinzipiell gleichen, nur gedrängteren Elektrolysiergefäss in einer ölgefüllten Stahlbombe (siehe Fig. 2) unter hydrostatischem

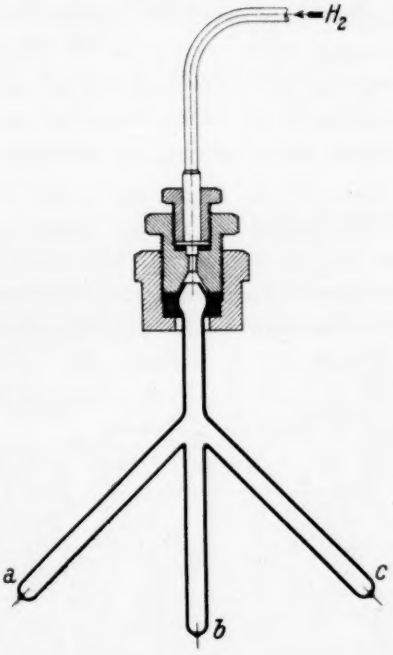


Fig. 1.

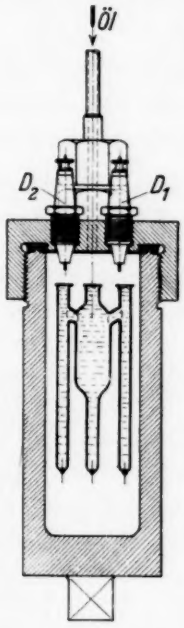


Fig. 2.

Druck ausgeführt. Diese Stahlbombe hatte zwei isolierte Elektrodendurchführungen, die dritte Elektrode war natürlich mit der Bombe selbst verbunden. Der Druck wurde mit einer einfachen Ölpresse erzeugt und konstant gehalten und manometrisch gemessen. Bis 400 Atm. konnten wir ohne Schwierigkeiten beliebig lange arbeiten, einmal gelang die Messung bei 600 und einmal auf kürzere Zeit bei 800 Atm. Alle Messungen wurden bei 0° ausgeführt, da diese Temperatur leicht und schnell einstellbar ist und die Zersetzung schon ziemlich verzögert.

Als Bezugselektrode wurde Quecksilber-Mercurobromid in Ammoniumbromidlösungen angewandt. Die Darstellung der Paste geschah genau so wie bei der Kalomelelektrode. Die Potentiale dieser Elektroden waren gegen die *n*-Kalomelelektrode monatelang konstant, sie stellten sich schon in 15 bis 20 Minuten ein. Aus den elektromotorischen Kräften der unten aufgezählten Ketten wurden die ε_H-Werte dieser Bezugselektroden berechnet.

Tabelle 1. ε_H-Werte von $Hg, Hg_2Br_2 \mid NH_4Br$-Elektroden bei 0°.

	EMK Volt	ε_H Volt
Hg, Hg_2Cl_2 | norm. KCl | konz. KCl | $^1/_2$ norm. NH_4Br | Hg_2Br_2, Hg	0·1180	+0·1685
Hg, Hg_2Cl_2 | norm. KCl | konz. KCl | 1 norm. NH_4Br | Hg_2Br_2, Hg	0·1280	+0·1585
Hg, Hg_2Cl_2 | norm. KCl | konz. KCl | 2 norm. NH_4Br | Hg_2Br_2, Hg	0·1461	+0·1404
Hg, Hg_2Cl_2 | norm. KCl | konz. KCl | 3 norm. NH_4Br | Hg_2Br_2, Hg	0·1556	+0·1309
Hg, Hg_2Cl_2 | norm. KCl | konz. KCl | 1 norm. KBr | Hg_2Br_2, Hg	0·1286	+0·1579

Das benutzte Quecksilber haben wir 5 bis 6 Stunden lang anodisch gereinigt[1]) und dann im Vakuum destilliert. Mercurobromid wurde aus dem Nitrat (pro analysi Merck) durch Fällung mit KBr dargestellt, gründlich gewaschen und getrocknet. In den Kathodenraum wurde bei jedem Versuch 0·80 g Quecksilber gebracht.

Wegen der zur Abscheidung des A. nötigen hohen Stromdichte war eine „direkte" Messung des Elektrodenpotentials (ε_H) ohne Unterbrechung des elektrolysierenden Stromes nicht möglich. Nach einer einfachen Überschlagsrechnung hätte der mitgemessene Ohmsche Spannungsabfall bei 4 mA Stromstärke und 1 norm. NH_4Br-Lösung etwa 57 mV pro mm ausgemacht; 0·1 mm Verschiebung der Amalgamoberfläche hätte schon eine allzu grosse Ungenauigkeit verursacht. Bei den Versuchen im ersten Apparat konnten wir die Ausdehnung des A. während der Elektrolyse unmittelbar beobachten, sie war ziemlich bedeutend und unkontrollierbar. Daher haben wir den elektrolysierenden Strom bei der Messung des Elektrodenpotentials mit einem leichten Schlag auf den Morsetaster unterbrochen. Die Dauer der Unterbrechung war reproduzierbar und wurde oscillographisch zu $^1/_{40}$ Sekunde bestimmt.

Nach Einschalten des elektrolysierenden Stromes (welcher am Anfang meistens 4 mA war) steigt ε_H zuerst äusserst schnell, dann

[1]) Brummer, E. und v. Náray-Szabó, St., Z. Elektrochem. **31** (1925) 95.

langsamer, um nach etwa 40 bis 50 Minuten innerhalb 1 bis 1·5 mV konstant zu werden. Dies beruht auf der Sättigung der Quecksilberoberfläche durch Ammonium; die Reproduzierbarkeit unserer Messungen zeigt, dass durch Elektrolytkonzentration und Druck der Sättigungsgrad bestimmt wird. Nachdem das ε_H bei 4 mA mindestens 25 Minuten lang konstant war, haben wir die Intensität erniedrigt; dadurch sank das ε_H, wurde aber jetzt schon in wenigen Minuten konstant. In dieser Weise haben wir die Punkte der ε_H-Stromdichtekurve von 4 mA (133·3 mA/cm²) bis 0·1 mA (3·3 mA/cm²) einzeln bestimmt. Unter 0·1 mA Stromstärke (3·3 mA pro cm²) wurden die ε_H-Werte schwankend. In entgegengesetzter Richtung (nach steigenden Stromdichten) hätte der Versuch viel länger gedauert und wären die Ergebnisse weniger zuverlässig gewesen, wie wir aus Vorversuchen fanden.

Versuchsergebnisse.

Unsere Messungsreihen zeigen ohne Ausnahme einen linearen Zusammenhang zwischen ε_H und dem Logarithmus der Stromdichte I/q (I = Intensität, q = Kathodenoberfläche)

$$\varepsilon_H = a - b \log I/q.$$

Während eines Versuches bleiben a und b konstant; b nähert sich mit steigendem Druck zu einem Grenzwert, welcher theoretisch zu erwarten ist (siehe unten). Die Richtung der Geraden wird durch b, die Höhe über der Abszisse durch a bestimmt; für unserem Standpunkt sind die b-Werte ausschlaggebend. Die ε_H-Werte sind aus den gemessenen elektromotorischen Kräften bei 0° mittels der in Tabelle 1 mitgeteilten Bezugselektroden-Potentiale berechnet. Die Versuche 1 bis 11 wurden im ersten Apparat unter Wasserstoffdruck, Versuche 12 bis 40 in der Stahlbombe unter hydrostatischem Druck ausgeführt. Um den Einfluss der Acidität zu studieren, haben wir einerseits Versuche mit durch HBr angesäuerten und andererseits mit sehr gut gereinigten, absolut wasserfreien methylalkoholischen NH_4Br-Lösungen (Versuch 37 bis 40) gemacht. War die Acidität 0·1 norm., so konnte kein A. abgeschieden werden. Die b-Werte haben wir graphisch bestimmt und in der nachfolgenden Tabelle 2 bei jedem Versuch angegeben. (Da q immer gleich war, ist I bei jedem Versuch mit der Stromdichte proportional.)

Tabelle 2. ε_H-Werte von A. unter Druck bei 0°.

Versuch 1. $b = 0{\cdot}130$.

C	p Atm.	I mA	ε_H Volt
1 norm.	30	4·00	−1·8195
		3·00	1·8045
		2·00	1·7795
		1·00	1·7455
		0·50	1·7021

Versuch 2. $b = 0{\cdot}151$.

C	p Atm.	I mA	ε_H Volt
1 norm.	40	4·00	−1·8143
		3·00	1·7945
		2·00	1·7681
		1·00	1·7263
		0·50	1·6763

Versuch 3. $b = 0{\cdot}140$.

1 norm.	50	4·00	−1·8181
		3·00	1·8055
		2·00	1·7755
		1·00	1·7343
		0·50	1·6934

Versuch 4. $b = 0{\cdot}130$.

1 norm.	30	3·00	−1·7941
		2·00	1·7739
		1·00	1·7321
		0·50	1·6955

Versuch 5. $b = 0{\cdot}118$.

1 norm.	40	3·00	−1·7981
		2·00	1·7767
		1·00	1·7423
		0·50	1·7105

Versuch 6. $b = 0{\cdot}144$.

1 norm.	50	4·00	−1·8053
		3·00	1·7945
		2·00	1·7625
		1·00	1·7185
		0·50	1·6795

Versuch 7. $b = 0{\cdot}128$.

2 norm.	40	4·00	−1·7877
		3·00	1·7685
		2·00	1·7515
		1·00	1·7137
		0·50	1·6733

Versuch 8. $b = 0{\cdot}132$.

2 norm.	50	6·00	−1·8039
		5·00	1·7883
		4·00	1·7785
		3·00	1·7557
		2·00	1·7349
		1·00	1·7041
		0·50	1·6791

Versuch 9. $b = 0{\cdot}117$.

3 norm.	30	3·00	−1·7707
		2·00	1·7435
		1·00	1·7149
		0·50	1·6829

Versuch 10. $b = 0{\cdot}120$.

3 norm.	40	5·00	−1·7899
		4·00	1·7775
		3·00	1·7573
		2·00	1·7359
		1·00	1·7019
		0·50	1·6633

Versuch 11. $b = 0{\cdot}133$.

3 norm.	50	5·00	−1·7989
		4·00	1·7849
		3·00	1·7679
		2·00	1·7497
		1·00	1·7069
		0·50	1·6749

Versuch 12. $b = 0{\cdot}149$.

1 norm.	50	4·00	−1·8205
		3·00	1·8026
		2·00	1·7735
		1·00	1·7304
		0·50	1·6833
		0·20	1·6226

Versuch 13. $b = 0{\cdot}137$.

1 norm.	100	4·00	−1·8047
		3·00	1·7836
		2·00	1·7630
		1·00	1·7214
		0·50	1·6850
		0·20	1·6330
		0·10	1·5955

Versuch 14. $b = 0{\cdot}138$.

1 norm.	100	4·00	−1·8030
		3·00	1·7815
		2·00	1·7610
		1·00	1·7195
		0·50	1·6795
		0·20	1·6295
		0·10	1·5859

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Versuch 15. $b = 0{\cdot}138$.

C	p Atm.	I mA	ε_H Volt
1 norm.	150	5·00	−1·8141
		4·00	1·8039
		3·00	1·7817
		2·00	1·7603
		1·00	1·7229
		0·50	1·6785
		0·20	1·6224

Versuch 16. $b = 0{\cdot}133$.

C	p Atm.	I mA	ε_H Volt
1 norm.	150	5·00	−1·8145
		4·00	1·8024
		3·00	1·7845
		2·00	1·7649
		1·00	1·7176
		0·50	1·6795
		0·20	1·6274

Versuch 17. $b = 0{\cdot}138$.

1 norm.	150	5·00	−1·8145
		4·00	1·7984
		3·00	1·7729
		2·00	1·7555
		1·00	1·7195
		0·50	1·6775
		0·20	1·6174

Versuch 18. $b = 0{\cdot}135$.

1 norm.	150	5·00	−1·8143
		4·00	1·8027
		3·00	1·7805
		2·00	1·7603
		1·00	1·7199
		0·50	1·6785
		0·20	1·6225
		0·10	1·5845

Versuch 19. $b = 0{\cdot}116$.

1 norm.	200	5·00	−1·8119
		4·00	1·7981
		3·00	1·7839
		2·00	1·7675
		1·00	1·7304
		0·50	1·6945
		0·20	1·6499

Versuch 20. $b = 0{\cdot}113$.

1 norm.	200	4·00	−1·8034
		3·00	1·7896
		2·00	1·7665
		1·00	1·7354
		0·50	1·7023
		0·20	1·6536
		0·10	1·6215

Versuch 21. $b = 0{\cdot}106$.

1 norm.	200	4·00	−1·8002
		3·00	1·7850
		2·00	1·7697
		1·00	1·7370
		0·50	1·7075
		0·20	1·6650
		0·10	1·6294

Versuch 22. $b = 0{\cdot}100$.

1 norm.	300	4·00	−1·7936
		3·00	1·7775
		2·00	1·7614
		1·00	1·7296
		0·50	1·6995
		0·20	1·6605
		0·10	1·6265

Versuch 23. $b = 0{\cdot}101$.

1 norm.	300	4·00	−1·8015
		3·00	1·7914
		2·00	1·7716
		1·00	1·7393
		0·50	1·7085
		0·20	1·6694
		0·10	1·6395
		0·05	1·6080

Versuch 24. $b = 0{\cdot}100$.

1 norm.	300	4·00	−1·8044
		3·00	1·7935
		2·00	1·7796
		1·00	1·7455
		0·50	1·7156
		0·20	1·6754
		0·10	1·6465

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Versuch 25. $b = 0{\cdot}104$.

C	p Atm.	I mA	ε_H Volt
1 norm.	400	4·00	−1·7925
		3·00	1·7774
		2·00	1·7616
		1·00	1·7294
		0·50	1·6995
		0·20	1·6575
		0·10	1·6234

Versuch 26. $b = 0{\cdot}106$.

C	p Atm.	I mA	ε_H Volt
1 norm.	400	4·00	−1·7976
		3·00	1·7835
		2·00	1·7634
		1·00	1·7336
		0·50	1·7035
		0·20	1·6634
		0·10	1·6315

Versuch 27. $b = 0{\cdot}116$.

1 norm.	400	4·00	−1·7994
		3·00	1·7855
		2·00	1·7624
		1·00	1·7296
		0·50	1·6935
		0·20	1·6453

Versuch 28. $b = 0{\cdot}113$.

1 norm.	400	4·00	−1·8014
		3·00	1·7875
		2·00	1·7676
		1·00	1·7315
		0·50	1·6994
		0·20	1·6535
		0·10	1·6166

Versuch 29. $b = 0{\cdot}108$.

1 norm.	600	4·00	−1·8055
		3·00	1·7926
		2·00	1·7714
		1·00	1·7375
		0·50	1·7077
		0·20	1·6645
		0·10	1·6316

Versuch 30.

1 norm.	800	Der Druck konnte nicht genügend lange aufrecht erhalten werden

Versuch 31. $b = 0{\cdot}121$.

$^1/_2$ norm.	200	4·00	−1·8310
		3·00	1·8175
		2·00	1·7974
		1·00	1·7554
		0·50	1·7195
		0·20	1·6696
		0·10	1·6293

Versuch 32. $b = 0{\cdot}121$.

$^1/_2$ norm.	300	4·00	−1·8304
		3·00	1·8175
		2·00	1·7979
		1·00	1·7584
		0·50	1·7196
		0·20	1·6695
		0·10	1·6314

Versuch 33. $b = 0{\cdot}105$.

2 norm.	200	4·00	−1·7734
		3·00	1·7596
		2·00	1·7436
		1·00	1·7115
		0·50	1·6795
		0·20	1·6394
		0·10	1·6030

Versuch 34. $b = 0{\cdot}122$.

2 norm.	200	4·00	−1·7734
		3·00	1·7595
		2·00	1·7376
		1·00	1·6999
		0·50	1·6625
		0·20	1·5974

Versuch 35. $b = 0{\cdot}105$.

3 norm.	200	4·00	−1·7671
		3·00	1·7552
		2·00	1·7330
		1·00	1·6993
		0·50	1·6536
		0·20	1·6352
		0·10	1·5911

Versuch 36. $b = 0{\cdot}103$.

3 norm.	300	4·00	−1·7663
		3·00	1·7542
		2·00	1·7331
		1·00	1·7043
		0·50	1·6733
		0·20	1·6311
		0·10	1·6001

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Versuch 37. $b = 0{\cdot}107$.

C	p Atm.	I mA	ε_H Volt
2 norm. (0·01 norm. HBr)	300	4·00	−1·8016
		3·00	1·7844
		2·00	1·7676
		1·00	1·7370
		0·50	1·7037
		0·20	1·6618
		0·10	1·6210

Versuch 38. $b = 0{\cdot}123$.

C	p Atm.	I mA	ε_H Volt
1 norm. (0·01 norm. HBr)	300	4·00	−1·8015
		3·00	1·7858
		2·00	1·7626
		1·00	1·7255
		0·50	1·6899
		0·20	1·6416

Versuch 39. $b = 0{\cdot}104$.

			EMK Volt
($^1/_2$ norm. in CH_3OH)	300	4·00	−1·9150
		3·00	1·9025
		2·00	1·8840
		1·00	1·8580
		0·50	1·8191
		0·20	1·7710

Versuch 40. $b = 0{\cdot}131$.

			EMK Volt
($^1/_2$ norm. in CH_3OH)	200	4·00	−1·9160
		3·00	1·8980
		2·00	1·8764
		1·00	1·8370
		0·50	1·7962
		0·20	1·7463

Bemerkung. Bei den Versuchen 39 und 40 sind die gemessenen elektromotorischen Kräfte der Kette angegeben, da das Potential der methylalkoholischen Bezugselektrode unbekannt ist.

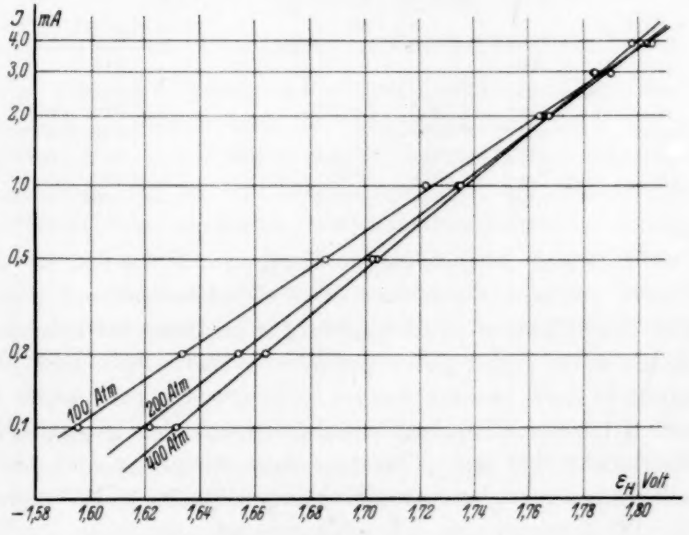


Fig. 3.

Einige Versuche (Nr. 13, 20, 26) sind in Fig. 3 graphisch dargestellt. In der folgenden Tabelle 3 haben wir die Werte von b in ihrer Abhängigkeit vom Druck zusammengestellt. Die Einzelwerte zeigen gegen den Mittelwert relative Abweichungen von einigen Prozent. Die Konzentration hat keinen erkennbaren Einfluss auf b.

Tabelle 3. Abhängigkeit der b-Werte vom Druck.

Druck Atm.	b Einzelwerte							Mittelwert
30	0·130	0·130	0·117					0·126 ± 0·006
40	0·151	0·118	0·128	0·120				0·132 ± 0·012
50	0·140	0·144	0·132	0·133	0·149			0·141 ± 0·006
100	0·137	0·138						0·138 ± 0·000
150	0·138	0·133	0·138	0·135	0·122			0·133 ± 0·004
200	0·116	0·113	0·106	0·105	0·105	0·121	0·122	0·113 ± 0·005
300	0·100	0·101	0·104	0·103	0·121			0·106 ± 0·006
400	0·106	0·104	0·113	0·116	0·106			0·109 ± 0·004
600	0·108							0·108

Wir haben auch Versuche unter ähnlichen Bedingungen statt NH_4Br mit Kaliumbromidlösung ausgeführt, doch konnte dort keine einfache Beziehung zwischen der Stromstärke (bzw. Stromdichte) und dem Elektrodenpotential aufgestellt werden.

In der Tabelle 4 sind die ε_H-Werte bei 4 mA in 1 norm. NH_4Br-Lösung zusammengestellt.

Tabelle 4. ε_H-Werte bei 4 mA in 1 norm. NH_4Br-Lösung bei 0°.

p Atm.	ε_H Volt				Mittelwert in Volt
30	−1·8195				−1·8195
40	−1·8143				−1·8143
50	−1·8181	1·8205	1·8053		−1·8146 ± 0·0027
100	−1·8047	1·8030			−1·8038 ± 0·0008
150	−1·8039	1·8024	1·7984	1·8027	−1·8018 ± 0·0017
200	−1·7981	1·8034	1·8002		−1·8006 ± 0·0027
300	−1·7936	1·8015	1·8045		−1·7999 ± 0·0041
400	−1·7925	1·7976	1·7994	1·8014	−1·7977 ± 0·0025

Die mittleren Abweichungen betragen 1 bis 4 mV bei solchen Versuchen, welche in verschiedenen Elektrolysiergefässen ausgeführt wurden. Die Elektrodeneinschmelzungen konnten bei den einzelnen Apparaten nicht genau gleich gemacht werden, wenn auch dieselbe Glaskapillare dazu benutzt wurde; so entstanden ganz kleine Unterschiede der Quecksilberoberfläche, die durch den grossen Einfluss der Stromdichte bei den ε_H-Werten schon erkennbar sind. Zwischen Versuchen in ein und demselben Elektrolysiergefäss (z. B. Versuche 15, 16, 17, 18) besteht eine Übereinstimmung innerhalb 1 mV. Die Messgenauigkeit der Einzelwerte von ε_H beträgt 0·1 bis 0·2 mV.

Bildung und Zerfall des Ammoniumamalgams.

Wird Quecksilber in einer Ammoniumsalzlösung mit genügender Stromdichte kathodisch polarisiert, verliert es schnell seinen Silberglanz, der Meniscus wird flach, die Farbe geht allmählich in Dunkelgrau über. Die Viscosität erhöht sich, die Oberfläche wird aufgerauht und die Konsistenz wird teigartig. Bei Atmosphärendruck bläht sich das gebildete A. alsbald auf und es zerfällt stürmisch unter Entwicklung von Ammoniak und Wasserstoff. Durch Erhöhen des Druckes auf 30 Atm. wurde diese Zersetzung so weit heruntergedrückt, dass bei einer Stromdichte von 0·04 A/cm² Gasblasen auch mit Lupe nicht zu sehen waren. Weitere Steigerung des Druckes setzt die Zersetzung noch mehr herab (siehe unten).

Die elektrolytische Lösungstension wird durch die NH_4-Konzentration der Amalgamoberfläche bestimmt. Es bestehen folgende Vorgänge nebeneinander:

1. Entladung von NH_4^+-Ionen $NH_4^+ + \ominus \rightarrow NH_4$;
2. Zerfall des Ammoniums $2\,NH_4 \rightarrow 2\,NH_3 + H_2$ (wahrscheinlich bimolekular);
3. Wasserzersetzung durch Ammonium

$$2\,NH_4 + 2\,H_2O = 2\,NH_4OH + H_2;$$

4. Diffusion des Ammoniums in Quecksilber.

Nur Vorgang 1 erhöht die NH_4-Konzentration der Oberfläche, die anderen drei erniedrigen sie. Vorgang 4 kann nach einiger Zeit wegen der grossen Viscosität des A. vernachlässigt werden. Nach unseren Versuchen an Kaliumamalgam wird die Wasserzersetzung durch Druck stark verzögert; die konstante Intensität bedingt eine gleichmässige Entladung der NH_4^+-Ionen und daher wird ε_H im wesentlichen durch die Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalles bedingt. Ein konstantes ε_H wird dann erreicht, wenn die in der Zeiteinheit entladenen und zerfallenden Ammoniummengen einander gleich sind.

Der Zerfall kann durch Druck weitgehend verlangsamt werden. Es wurden besondere Versuche angestellt, um diese Verzögerung zu studieren. Nach Einstellung des konstanten ε_H bei 4 mA wurde der Strom unterbrochen und der Abfall des ε_H mit der Zeit bestimmt. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 5. Abfall des ε_H von A. nach Unterbrechung des Stromes.

p Atm.	ε_H vor Stromunterbrechung in Volt	ε_H 40 Minuten nach Stromunterbrechung in Volt	Abfall in 40 Minuten in Volt
30	−1·7575	−0·441	1·316
100	1·8017	0·991	0·810
300	1·7954	1·021	0·774
600	1·7870	1·041	0·746

Der Reaktionsmechanismus des Zerfalles ist unbekannt; aus diesen Daten könnte man aber vermuten, dass er sich aus mehreren Teilvorgängen zusammensetzt.

Ein anderer Einfluss des Druckes besteht darin, dass die Druckerhöhung das ε_H herabsetzt, wie wir schon aus Tabelle 4 sehen können. Wir haben aber auch solche Versuche ausgeführt, bei welchen zuerst ein konstantes ε_H bei niedrigem Druck erreicht und dann der Druck erhöht wurde. Drei solche Versuche sind in Tabelle 6 zusammen gestellt.

Tabelle 6. Einfluss der Druckerhöhung während des Versuches.

p Atm.	ε_H Volt	p Atm.	ε_H Volt	p Atm.	ε_H Volt
20	−1·8227	100	−1·7960	100	−1·7954
30	1·8179	250	1·7885	250	1·7870
40	1·8139	400	1·7836	400	1·7833
50	1·8117	600	1·7836	600	1·7818
		800	1·7820	800	1·7824

Wie man sieht, hat eine Erhöhung über 400 Atm. schon wenig Einfluss. — Der Druck kann 1. die Konzentration des A. verändern, 2. das reversible Elektrodenpotential und 3. die Überspannung beeinflussen. Die freie Energie des stromliefernden Vorganges wird natürlich durch den Druck beeinflusst; eine Berechnung durch die Gleichung von GIBBS und DUHEM[1]) kann aber in diesem Fall nicht ausgeführt werden, da das Molarvolum und die Kompressibilität des A. nicht bekannt sind. Nach unserer rohen Beobachtung sind sie sehr hoch (die Alkalimetalle weisen bekanntlich die grösste Kompressibilität auf).

Die Abhängigkeit des ε_H von der Konzentration der NH_4Br-Lösung zeigt qualitativ den Gang, wie er auf Grund der Formel von NERNST zu erwarten ist. Da wir weder die Ionenaktivitäten der Lösungen, noch die Ammoniumkonzentration der Oberfläche kennen, ist eine quantitative Prüfung zur Zeit nicht möglich. In der Tabelle 7 haben wir die diesbezüglichen Messungen zusammengestellt.

[1]) Siehe z. B. KREMANN-MÜLLER, Elektromotorische Kräfte usw. Bd. I, S. 209.

Tabelle 7. Werte bei 4 mA und verschiedenen NH_4Br-Konzentrationen.

C	200 Atm. ε_H Volt	300 Atm. ε_H Volt
$^1/_2$ norm.	−1·8310	−1·8304
1 norm.	1·8006	1·7999
2 norm.	1·7734	1·7734
3 norm.	1·7671	1·7661

Die Änderung ist grösser, als es aus der Formel von NERNST bei Annahme von konstantem Aktivitätskoeffizienten des NH_4Br zu erwarten wäre.

Wie die Versuche 37 und 38 zeigen, hat ein Zusatz von 0·01 norm. Säure keinen grossen Einfluss auf das Potential. Die mit absolut methylalkoholischer NH_4Br-Lösung ausgeführten Versuche zeigen auch einen ähnlichen Verlauf, wenn auch die ε_H-Werte selbst (wegen unbekannten Potentials der Bezugselektrode) nicht zu ermitteln waren. Dies ist also eine Bestätigung der Tatsache, dass die Wasserstoffionenkonzentration nicht potentialbestimmend ist.

Diskussion der Ergebnisse.

Die gefundene logarithmische Beziehung zwischen Stromdichte und Elektrodenpotential ε_H des A. ist formal identisch mit der TAFELschen[1]) Gleichung der Wasserstoffüberspannung

$$\eta = a - b \log I/q,$$

wo η die Überspannung in Volt bedeutet. Es entsteht also zunächst die Frage ob das Potential nicht etwa durch Wasserstoffüberspannung hervorgerufen wird. Wasserstoff ist ja wegen des Zerfalles an der Amalgamoberfläche sicher vorhanden. Gegen diese Auffassung spricht erstens die Tatsache, dass Quecksilber oder ein Amalgam nicht zur elektromotorischen Betätigung von Wasserstoff geeignet ist. Dabei sind die ε_H-Werte viel höher, als man von einer Wasserstoffelektrode erwarten könnte und sie werden von der p_H der Lösung nicht beeinflusst. Selbst in absolut methylalkoholischer Lösung, wo die Wasserstoffionenkonzentration unmessbar klein ist, fanden wir dieselbe Neigung der Stromdichte-Potentialkurve, wie in den wässerigen Lösungen. Das Potential der Ammoniumamalgamelektrode wird also durch den Ammoniumgehalt der Elektrodenoberfläche und durch die Ionenaktivität der NH_4Br-Lösung bestimmt.

[1]) TAFEL, Z. physik. Chem. **50** (1905) 641. TAFEL berechnet für b 0·029 bzw. 0·058 bei 20°.

Suchen wir nach einer Erklärung der gefundenen logarithmischen Beziehung zwischen ε_H und der Stromdichte, so müssen wir den Entladungsvorgang der NH_4^+-Ionen näher betrachten. Die starke Beeinflussung des ε_H durch die Stromdichte zeigt, dass irgendein Teilvorgang der Entladung stark verzögert ist.

Erdey-Grúz und Volmer[1]) gaben eine Erklärung der Vorgänge bei der H^+-Entladung, die den Verlauf der Wasserstoffüberspannung quantitativ zu berechnen erlaubt. Sie nehmen an, dass der verzögerte Teilvorgang dabei die Vereinigung des H^+-Ions mit dem Elektron ist

$$H^+ + \ominus \rightarrow H.$$

Die H^+-Ionen reihen sich in die Helmholtzsche Doppelschicht ein und durch diese Erhöhung der Ladung steigt das Elektrodenpotential. Die Berechnung ergibt für die von Tafel empirisch gefundene Gleichung den Wert der Konstante $b = 2 \cdot 2{\cdot}3 \cdot RT/F$ also $b = 0{\cdot}116$ bei 20° und $b = 0{\cdot}108$ bei 0°. Die Konstante a wird nicht berechnet.

Addieren wir zu η in der Tafelschen Gleichung das reversible Wasserstoffpotential, so erhalten wir den jeweiligen ε_H-Wert; zugleich wird an die Stelle von a die Konstante $a' = a + \varepsilon_0$ treten. Die von uns gefundene Beziehung ist mit dieser Gleichung identisch, es stimmt sogar der numerische Wert von b mit den oben angegebenen Zahlen[1]), da, wie aus Tabelle 3 hervorgeht, nähert sich b mit steigendem Druck zu einem konstanten Wert, welcher bei 300 Atm. und höheren Drucken genau $0{\cdot}108 \pm 0{\cdot}001$ ausmacht.

Wir folgern daraus mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass bei der Entladung der NH_4^+-Ionen der verzögerte Vorgang ebenfalls die Vereinigung des Kations mit dem Elektron ist $NH_4^+ + \ominus \rightarrow NH_4$.

Es ist bemerkenswert, dass sich das kleine Wasserstoffion ebenso wie das NH_4^+-Ion verhält. Die Theorie von Erdey-Grúz und Volmer, welche ursprünglich zur Erklärung der Wasserstoffüberspannung aufgestellt, sich aber auch an anderen elektrolytischen Vorgängen bewährt hat[2]), ist im vorliegenden Falle auf die Entladung eines alkaliähnlichen Ions ausgedehnt worden.

Für die Unterstützung unserer Arbeit sprechen wir dem Rockefeller Fonds und der Széchenyi-Gesellschaft unseren ergebensten Dank aus.

[1]) Erdey-Grúz und Volmer, Z. physik. Chem. **150** (1930) 203. [2]) Essin, Z. physik. Chem. **164** (1932) 87; **166** (1933) 270; **171** (1934) 341.

Szeged, Institut für theoretische Physik der Universität.

Zur Bestimmung von Ionenaktivitäten.

Von

St. v. Náray-Szabó und Zoltán Szabó.

(Eingegangen am 28. 2. 35.)

Es wird gezeigt, dass zur Bestimmung von Ionenaktivitätskoeffizienten aus Messungen der EMK von Ketten mit Überführung eine Messgenauigkeit von wenigstens 0·1 mV nötig ist und die Diffusionspotentiale berücksichtigt werden müssen.

Es stehen uns verschiedene Methoden zur Verfügung, um die mittleren Aktivitätskoeffizienten γ von Elektrolytlösungen zu bestimmen. Es wäre aber von grosser Wichtigkeit, die wahren Ionenaktivitätskoeffizienten dieser Lösungen zu kennen, da ja besonders in elektrochemischen Vorgängen diese die ausschlaggebende Rolle spielen. Dazu bieten Messungen der EMK von Flüssigkeitsketten mit Überführung eine Möglichkeit, vorausgesetzt aber, dass die auftretenden Diffusionspotentiale mit genügender Genauigkeit bekannt sind.

K. Hass und K. Jellinek[1]) suchten die Ionenaktivitäten aus Messungen der EMK von Ketten wie z. B.

$$Ag \mid AgCl,\ x \text{ mol. } NaCl \underset{\varepsilon_1}{\mid} KCl \text{ gesätt.} \underset{\varepsilon_2}{\mid} 0{\cdot}1 \text{ norm. } KCl,\ Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

unter Vernachlässigung beider hier auftretenden Diffusionspotentiale zu bestimmen. Sie berechnen aus der EMK zunächst die Ionenaktivität a_{Ag}, daraus mittels des Löslichkeitsproduktes (richtiger Aktivitätsproduktes) L_a des $AgCl$ die Chlorionenaktivität a_{Cl} und so den Ionenaktivitätskoeffizienten γ_{Cl}. Unter Benutzung des mittleren Aktivitätskoeffizienten des betreffenden Elektrolyten wird der Ionenaktivitätskoeffizient des Kations berechnet. — Zunächst bemerken wir, dass die EMK zu diesem Zweck mindestens mit einer Genauigkeit von 0·1 mV bekannt sein muss; die Messgenauigkeit von Hass und Jellinek beträgt aber nur 0·5 mV. Noch weniger ist es aber angängig, die zwei Diffusionspotentialen ε_1 und ε_2 einfach wegzulassen, da Unterschiede von 1 bis 2 mV wegen der logarithmischen Formel die Ergebnisse sehr stark beeinflussen.

[1]) Hass, K. und Jellinek, K., Z. physik. Chem. (A) **166** (1932) 153.

Man kann die Fehler leicht abschätzen, wenn man die Rechnungen unter Heranziehung der Diffusionspotentiale ausführt. Diese können zwar nicht exakt berechnet werden; ohne Zweifel erhalten wir aber eine weit bessere Näherung, wenn wir sie aus der Formel von HENDERSON berechnen, als wenn wir sie ganz vernachlässigen. Wir haben solche Rechnungen für KCl, $NaCl$, $CaCl_2$ und $CdCl_2$ ausgeführt, unter Benutzung der Messungen von HASS und JELLINEK. Vergleichen wir die so erhaltenen Werte mit den Werten von HASS und JELLINEK, so ergibt sich überall eine Diskrepanz, welche in einzelnen Fällen über 25% beträgt (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1.

$Ag \mid AgCl$, x mol. $KCl \mid KCl$ gesätt. $\mid$ 0·1 norm. $KCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg$.

Molarität x	EMK mV H. u. J.	$\varepsilon_1+\varepsilon_2$ mV	EMK mV korr.	γ_{Cl} H. u. J.	γ_{Cl} korr.	γ_{KCl}	γ_K H. u. J.	γ_K korr.
4	−133	+0·7	−132·3	0·60	0·588	0·581	0·56	0·574
1	− 98·5	+0·5	− 98·0	0·63	0·619	0·597	0·57	0·576
0·5	− 82·5	+0·4	− 82·1	0·68	0·665	0·644	0·61	0·624
0·1	− 45	0	− 45·0	0·78	0·786	0·764	0·75	0·743
0·05	− 28	−0·2	− 28·2	0·81	0·817	0·815	0·82	0·813
0·01	+ 11	−0·4	+ 10·6	0·89	0·902	0·899	0·91	0·896
0·005	+ 28	−0·6	+ 27·4	0·92	0·938	0·926	0·93	0·914

$Ag \mid AgCl$, x mol. $NaCl \mid KCl$ gesätt. $\mid$ 0·1 norm. $KCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg$.

Molarität x	EMK mV H. u. J.	$\varepsilon_1+\varepsilon_2$ mV	EMK mV korr.	γ_{Cl} H. u. J.	γ_{Cl} korr.	γ_{NaCl}	γ_{Na} H. u. J.	γ_{Na} korr.
4	−126·5	+5·7	−120·8	0·47	0·376	0·790	1·33	1·660
1	− 94	+2·6	− 91·4	0·53	0·478	0·666	0·84	0·927
0·5	− 78·5	+1·9	− 76·6	0·58	0·538	0·688	0·82	0·880
0·1	− 43·5	+0·5	− 43·0	0·74	0·727	0·789	0·84	0·856
0·05	− 27	+0·2	− 26·8	0·78	0·774	0·833	0·89	0·897
0·01	+ 11·5	−0·3	+ 11·2	0·87	0·881	0·904	0·94	0·927
0·005	+ 28	−0·5	+ 27·5	0·92	0·935	0·928	0·94	0·921

$Ag \mid AgCl$, x mol. $CaCl_2 \mid KCl$ gesätt. $\mid$ 0·1 norm. $KCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg$.

Molarität x	EMK mV H. u. J.	$\varepsilon_1+\varepsilon_2$ mV	EMK mV korr.	γ_{Cl} H. u. J.	γ_{Cl} korr.	γ_{CaCl_2}	γ_{Na} H. u. J.	γ_{Na} korr.
3·867	−137	+3·0	−134·0	0·36	0·325	—	—	—
1·819	−115	+2·2	−112·8	0·33	0·302	1·41	24·0	30·7
0·348	− 80	+0·9	− 79·1	0·44	0·426	0·50	0·65	0·690
0·183	− 66·5	+0·6	− 65·9	0·50	0·484	0·50	0·50	0·533
0·0341	− 31·5	0	− 31·5	0·68	0·681	0·62	0·52	0·515
0·0188	− 19	−0·1	− 19·1	0·76	0·763	0·68	0·55	0·540
0·0032	+ 23	−0·5	+ 22·5	0·87	0·887	0·82	0·73	0·701

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$Ag \mid AgCl$, x mol. $CdCl_2 \mid KCl$ gesätt. $\mid$ 0·1 norm. $KCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg$.

Molarität x	EMK mV H. u. J.	$\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ mV	EMK mV korr.	γ_{Cl} H. u. J.	γ_{Cl} korr.	γ_{CdCl_2}	γ_{Cd} H. u. J.	γ_{Cd} korr.
3·707	−54	+3·4	−50·6	0·015	0·0132	—	—	—
1·667	−62	+2·3	−59·7	0·046	0·0418	0·048	0·052	0·063
0·898	−63	+1·7	−61·3	0·088	0·0825	0·07	0·044	0·050
0·362	−56	+1·0	−55·0	0·17	0·160	0·112	0·049	0·055
0·1724	−48	+0·6	−47·4	0·26	0·250	0·17	0·073	0·079
0·0941	−39·5	+0·4	−39·1	0·34	0·332	0·22	0·092	0·097
0·0378	−26·5	+0·1	−26·4	0·50	0·504	0·33	0·143	0·141

Aus dieser Tabelle sehen wir, dass schon eine Korrektion von 0·2 mV, wie z. B. bei der 0·05 mol. *KCl*-Lösung, einen Unterschied von etwa 1 % hervorruft. Daher ist eine Messgenauigkeit von 0·5 mV entschieden ungenügend. Ist aber die Beweglichkeit des Kations niedrig, wie z. B. beim *NaCl*, und macht daher das Diffusionspotential einige Millivolt (nach HENDERSON) aus, so treten schon Unterschiede bis 25 % (z. B. *NaCl*, 4 mol. Lösung) auf. Noch grösser ist der Einfluss der Versuchsfehler bei mehrwertigen Elektrolyten. Wir sehen dies im Falle von $CaCl_2$ und $CdCl_2$, wo Abweichungen bis 28 % bzw. 21 % entstehen.

Natürlich wollen wir nicht behaupten, dass die von uns berechneten Werte endgültig seien, sie stellen aber eine viel weitgehendere Näherung dar, als die Werte von HASS und JELLINEK.

Um das Problem einwandfrei lösen zu können, müssten wir erstens genaue Messungen der EMK ausführen und zweitens die wahren Werte der Diffusionspotentiale kennen. Dazu hat der eine von uns (SZABÓ) eine Methode angegeben, welche zur Zeit von uns experimentell geprüft wird.

Szeged, Institut für theoretische Physik der Universität

Über die molekulare Festigkeit von Flüssigkeiten.

Von

Julius Meyer.

(Aus dem Allgemeinen chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 12. 3. 35.)

Es wird der Smekalsche Begriff der molekularen Festigkeit, den dieser an festen Stoffen entwickelt hat, auch auf flüssige Stoffe zu übertragen versucht und gezeigt, dass sich die molekulare Festigkeit von Flüssigkeiten unter bestimmten Versuchsanordnungen nach Beseitigung der freien Oberfläche beobachten lässt. Der Einfluss der Temperatur auf die molekulare Festigkeit wird an der Hand des $p-v-T$-Diagramms erörtert und experimentell nachzuweisen versucht.

Durch die Untersuchungen von A. Griffiths[1]), von M. Polanyi[2]) und anderen ist nachgewiesen worden, welch grossen Einfluss die Struktur eines festen Stoffes auf seine Reissfestigkeit ausübt. A. Smekal[3]) hat hiervon ausgehend der bekannten technischen Festigkeit der festen Stoffe die molekulare Festigkeit gegenübergestellt, die auf die Festigkeit der zwischenmolekularen Bindungen der kleinsten Teilchen eines homogenen Stoffes zurückgeführt wird. Technische Festigkeit findet man bei kristallinischen Stoffen, bei denen trotz scheinbarer makroskopischer Homogenität die Mosaikfeinstruktur darauf hindeutet, dass zahllose kleinste Molekülaggregate regellos durcheinander liegen und dass infolgedessen inhomogene Berührungsstellen vorhanden sind, die dem Zerreissen einen grösseren oder auch kleineren Widerstand als die homogenen Kriställchen selbst bieten, dass ferner mikroskopische und submikroskopische Spalten, Risse und Löcher vorhanden sind, die sich beim Anlegen der Zugkraft vergrössern und schliesslich zum Reissen des ganzen Körpers führen.

Bei der molekularen Zugfestigkeit handelt es sich dagegen nicht um Erweiterung dieser unsichtbaren Risse, Löcher usw., sondern um die Überwindung der zwischenmolekularen Anziehung zwischen zwei sich berührenden kleinsten Partikelchen oder Molekülen, so dass diese

[1]) Griffiths, A., Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **221** (1920) 163.
[2]) Polanyi, M., Z. Physik **7** (1921) 323. Naturwiss. **20** (1922) 411.
[3]) Smekal, A., Naturwiss. **20** (1922) 799.

beiden erst nach Überwindung der sehr starken Attraktion voneinander getrennt und entfernt werden können, ohne dass sich dabei andere Moleküle dazwischenschieben. Die molekulare Zugfestigkeit ist erheblich grösser als die technische Festigkeit.

Die Bedingung, dass bei der Bestimmung der molekularen Festigkeit sich keine anderen Moleküle zwischen die zu entfernenden beiden Moleküle dazwischenschieben, ist bei submikronischen Kriställchen aus Mangel an derartigen überflüssigen Molekülen leichter erfüllt als bei grossen. Je kleiner die beanspruchten Kriställchen sind, desto mehr wird sich daher die beobachtete technische Festigkeit der molekularen Festigkeit nähern. Die molekulare Zugfestigkeit muss demnach erreicht werden bei einem Körper, der aus ideal ungeordnet gelagerten Einzelmolekülen aufgebaut ist und keine Spalten, Risse usw. aufweist. Tatsächlich wächst auch die technische Festigkeit, je kleiner und ungeordneter die Kriställchen eines kristallinen Körpers sind. Wir können demnach die molekulare Festigkeit als die ideale technische Grenzfestigkeit betrachten.

Ganz anders wie diese kristallinischen Körper verhalten sich grosse, einheitliche Kristalle ohne Risse usw., wie sie z. B. in den Einkristallen der Metalle vorliegen. Hier findet beim Anlegen eines Zuges eine Dehnung des Körpers statt, die das Fünf- bis Sechsfache der ursprünglichen Länge betragen kann, und die auf das Gleiten und Fliessen der kleinsten, im Raumgitter orientierten Teilchen zurückzuführen ist. Die zwischenmolekularen Kräfte zwischen diesen Teilchen sind so gross, dass das eine das andere zur Veränderung seines Platzes im Raumgitter veranlasst, ehe es den Zusammenhalt mit ihr verliert, ehe also ein Reissen eintritt. Bei Einkristallen, deren Gefüge völlig einheitlich und homogen ist, muss beim Zerreissen nach überschrittener Dehnung die molekulare Attraktion zwischen den kleinsten Teilchen, die molekulare Festigkeit, überwunden werden.

Das Gleiten und Fliessen der kleinsten Partikelchen gegeneinander ist nicht allein von der gegenseitigen Anziehung, sondern auch von der Oberflächenspannung des ganzen Körpers abhängig. So vermag man z. B. Kochsalzkristalle nicht an der Luft oder in heissem Öl zu biegen, wohl aber in einer heissen gesättigten Kochsalzlösung. Hier wird die festigende Wirkung der Oberfläche so herabgesetzt, dass die Kristallpartikelchen schon unter gelindem Druck sich gegeneinander verschieben lassen, ohne dass ein Bruch eintritt. Um die molekulare Zugfestigkeit in Einkristallen festzustellen, müsste

daher die Formveränderung infolge des Gleitens und Fliessens verhindert werden, was aber bisher nicht möglich gewesen ist. Erst dann, wenn infolge Materialmangel keine Streckung mehr erfolgen kann, wenn also der Körper bis zu einem dünnen Drahte oder Bande ausgereckt worden ist, kann man die Moleküle auseinanderreissen und damit die molekulare Zugfestigkeit überwinden. Das Dazwischentreten anderer Moleküle zwischen die beiden beanspruchten kann ferner dadurch verhindert werden, dass man das Volumen des Körpers konstant hält und damit jede Formänderung unmöglich macht, so dass man also das Strecken und Dehnen verhindern muss.

Die technische Zugfestigkeit ist also abhängig von Grösse, Beschaffenheit, Lage usw. der kleinsten Kriställchen, von der Grösse, Beschaffenheit der submikronischen Spalten und Risse. Die technische Zugfestigkeit ist keine absolute Materialgrösse und schwankt erheblich je nach der Vorgeschichte des beanspruchten Körpers.

Die molekulare Festigkeit hingegen ist eine eindeutige Grösse, die durch die Attraktion zwischen den einzelnen Molekülen bewirkt wird und unter bestimmten Bedingungen auch nur einen bestimmten Wert annehmen kann.

Es scheint nun so, als wenn sich der Begriff der molekularen Festigkeit nicht allein auf feste Stoffe, sondern auch auf Flüssigkeiten anwenden lässt. Wie ich vor längerer Zeit[1]) zeigen konnte, ist es unter gewissen Versuchsbedingungen möglich, Flüssigkeiten durch Zugkräfte auszudehnen, bis sie schliesslich mit deutlich hörbarem Knacken zerreissen. Bei Zimmertemperatur konnte reines Wasser einer Dehnung durch Zugkräfte bis zu 30 Atm., Äthylalkohol durch solche bis zu 36 Atm., Äthyläther durch solche bis sogar zu 72 Atm. unterworfen werden, bis der Bruch der Flüssigkeitssäulen eintrat. Damit war aber die Grenze der Reissfestigkeit dieser Flüssigkeiten noch keineswegs erreicht, denn es konnte nachgewiesen werden, dass der Ort des Zerreissens nicht in der homogenen Flüssigkeit selbst lag, sondern an irgendeiner heterogenen Berührungsstelle fest—flüssig oder vielleicht auch gasförmig—flüssig. Mit der technischen Zugfestigkeit fester Körper lässt sich diese Festigkeit der Flüssigkeiten nicht unmittelbar vergleichen. Denn bei der Bestimmung der technischen Zugfestigkeit wird der feste Körper einem einseitig wirkenden Zuge ausgesetzt. Abgesehen von elastischen Veränderungen bleiben hier

[1]) Meyer, J., Zur Kenntnis des negativen Druckes. Abhandlung Nr. 6 der Deutschen Bunsengesellschaft 1911.

die kleinsten Partikelchen in ihrer Lage fast unverändert gegeneinander. Bringt man in analoger Weise einen Flüssigkeitstropfen zwischen zwei Platten, an denen der Tropfen adhäriert, so kann dieser Tropfen vermittels der beiden Platten schon durch einen sehr kleinen Zug gedehnt und auseinandergezogen und schliesslich mit Leichtigkeit zerrissen werden. Die Zugfestigkeit einer Flüssigkeit in einer Richtung ist unter diesen Umständen äusserst gering, und zwar deshalb, weil sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einem verschwindend kleinen Aufwand von Energie verändert und die Flüssigkeitsmoleküle fast ohne Widerstand aneinander vorbeigleiten können. Die Form der Flüssigkeit lässt sich fast beliebig verwandeln, solange die freie Oberfläche Flüssigkeit—Dampf vorliegt. Die Vergrösserung dieser freien Oberfläche lässt sich mit sehr geringem Arbeitsaufwand durchführen und daher ist auch die technische Zugfestigkeit der Flüssigkeit äusserst gering. Denn, wie A. Smekal gezeigt hat, besteht zwischen der Oberflächenspannung und der Bruchspannung eine enge Beziehung. Über die molekulare Festigkeit der Flüssigkeit lässt sich jedoch hieraus nichts entnehmen, denn die zwischenmolekularen Kräfte scheinen von der freien Oberflächenspannung der Flüssigkeit erheblich überdeckt zu werden.

Ganz anders aber verhalten sich die Flüssigkeiten gegen Zugkräfte, wenn man ihre freien Oberflächen beseitigt, wenn man also das Volumen stabilisiert, die Formveränderung verhindert und ausserdem dafür sorgt, dass sich nicht wieder unter Dampfbildung neue, freie Oberflächen bilden können. Diese Bedingungen werden erfüllt, wenn man die Flüssigkeiten so in feste Gefässe einschliesst, dass keine Gasblasen mehr übrig bleiben und die Flüssigkeit an allen Stellen unmittelbar an den festen Wandungen durch Adhäsion anliegt. Ferner ist es notwendig, dass man vollständig gasfreie, also gut ausgekochte Flüssigkeiten verwendet. Wie solche Systeme praktisch hergestellt werden können, ist früher ausführlich gezeigt worden. Ein Glasrohr mit unbeschädigter glatter Oberfläche, das an dem einen Ende geschlossen, an dem anderen Ende zu einer Kapillare ausgezogen ist, wird vollständig mit ausgekochtem Wasser usw. gefüllt und an der Kapillare so abgeschmolzen, dass nur noch ein sehr kleines Luftbläschen übrigbleibt. Durch gelindes Erwärmen dehnt sich das Wasser dann stärker als das Glasröhrchen aus und füllt bei einer bestimmten Temperatur das Innere unter vollständigem Verschwinden des Luftbläschens aus. Jetzt ist die freie Oberfläche der eingeschmol-

zenen Flüssigkeit verschwunden und diese liegt infolge Adhäsion unmittelbar an der festen Glaswand an. Beim Abkühlen tritt dann das Bläschen nicht wieder auf, trotzdem das Wasser sich stärker zusammenzieht als das Glas. Die Flüssigkeit unterliegt jetzt also einem allseitigen Zuge und wird gedehnt, bis sie schliesslich mit deutlich hörbarem leichtem Knall zerreisst, wobei die Gasblase plötzlich wieder auftritt. Der so entstehende Zug oder negative Druck in der Flüssigkeit lässt sich durch ein angeschmolzenes Glasspiralmanometer messen.

Es hatte sich nun im Verlaufe vieler Versuche gezeigt, dass die so im Augenblick des Zerreissens der Flüssigkeit beobachteten negativen Drucke stark schwankten und dass dieses Zerreissen stets an irgendwelchen Punkten der Glaswand, der eingeschmolzenen Platindrähte usw. eintrat, aber niemals im Innern der homogenen Flüssigkeit selbst. Daraus ergibt sich, dass hier nicht die molekulare Anziehung zwischen den Flüssigkeitsmolekülen selbst überwunden worden ist, sondern dass nur die technische Zugfestigkeit des Systems überschritten wurde, bei deren Erreichung das Zerreissen der Flüssigkeit eintritt. Die Bildung dieser neuen Oberfläche geht von submikroskopischen „Spalten, Löchern, Ritzen" usw. an den heterogenen Berührungsstellen aus. In diesem Falle sind also ebenso wie beim Überschreiten der technischen Festigkeit kristallinischer, kryptoheterogener fester Körper Spuren von freier Oberfläche vorhanden, die durch die Zugkräfte vergrössert werden. Die beobachtete Zerreisskraft, z. B. von 70 Atm. beim Wasser, bildet demnach nur ein Mass für die technische Festigkeit des Systems Wasser—Glas, ist aber noch kein Mass für die molekulare Festigkeit des reinen Wassers selbst. Die bisher beobachteten negativen Drucke sind also gleichsam von Zufälligkeiten in der Beschaffenheit des Apparates Glas—Wasser abhängig, sowie die technische Festigkeit fester Körper auch von der Vorgeschichte des beanspruchten Materials abhängt.

Die reine, gas- und staubfreie Flüssigkeit selbst entspricht, abgesehen von der leichten Verschiebbarbeit der Flüssigkeitsmoleküle, unter den geschilderten Versuchsbedingungen (Abwesenheit der freien Oberfläche flüssig—gasförmig und Konstanthaltung der Form und des Volumens der Flüssigkeit) dem Smekalschen ideal-amorphen Körper, bei dem bei möglichster Kleinheit der Kristallkörner, hier also der Moleküle, nicht nur möglichste Kleinheit, sondern sogar völlige Abwesenheit der Risse, Spalten, Löcher usw. zwischen ihnen vorliegt. Es ergibt sich so die paradox klingende Feststellung, dass eine solche

reine Flüssigkeit ohne freie Oberfläche nach SMEKAL der technisch festeste Körper ist, dessen technische Festigkeit bereits mit der molekularen Festigkeit zusammenfällt. Eine solche Flüssigkeit ohne freie Oberfläche zeigt bei Dehnungsversuchen keine elastischen Nachwirkungen mehr, sie ist in gewisser Weise ein vollkommen elastischer Körper, dessen Volumen z. B. beim Aufhören der dehnenden Kräfte sofort den ursprünglichen Wert wieder annimmt.

Wenn es uns aber auch mit der geschilderten Vorrichtung nur möglich gewesen ist, die von den Zufälligkeiten des Systems Flüssigkeit—Glas abhängigen technischen Festigkeiten der untersuchten Flüssigkeiten zu messen, so bleibt noch die Frage nach der Grösse der molekularen Festigkeit der reinen Flüssigkeit offen. Mit welcher Kraft muss man zwei in einer homogenen Flüssigkeit befindliche Moleküle so voneinander entfernen, ohne dass andere Moleküle durch Gleiten an ihre Stellen treten, bis sich zwischen ihnen die freie Oberfläche flüssig—gasförmig bildet, bis sie also zwischen sich einen Riss aufweisen? Über die zwischen den Molekülen in einer homogenen Phase wirkenden Kräfte ist theoretisch so wenig bekannt, dass wir darin keine Grundlage für eine Berechnung haben. Muss überhaupt ein Zerreissen einer homogenen Flüssigkeit eintreten, wenn die Dehnung genügend gross wird, oder ist im Anschluss an die Darlegungen der Elastizitätslehre auf Grund der Annahme der kontinuierlichen Raumerfüllung eine Dehnung der Flüssigkeiten bis ins Unendliche möglich? Einen Einblick in diese Verhältnisse erlaubt uns vielleicht das VAN DER WAALSsche $p-v-T$-Diagramm.

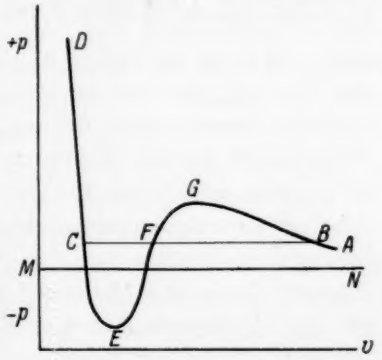


Fig. 1.

In dem isothermen $p-v$-Diagramm der VAN DER WAALSschen Gleichung $(p + a/v_2)\,(v - b) = R \cdot T$ stellt in Fig. 1 das Kurvenstück AB die Abhängigkeit des Volumens des Gases vom Druck, das Kurvenstück CD die der reinen Flüssigkeit vom Druck dar. BC ist das Kurvenstück, auf dem Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht miteinander stehen, es ist die Kondensationskurve. Punkt M entspricht dem Drucke 0 und die Gaskurve BA nähert sich mit steigendem Volumen asymptotisch dieser 0-Kurve.

Bei Anlegung eines negativen Druckes an die Flüssigkeit in der oben geschilderten Weise bewegen wir uns auf der Flüssigkeitskurve DC über den Verdampfungspunkt C herunter und dann noch erheblich unter die 0-Linie MN des Druckes. Bei steigender Dehnung kommt man so zu dem Punkt E, zu dem Minimum der isothermen $p-v$-Kurve. Macht man nun die sehr wahrscheinliche Annahme, dass das Minimum E nicht überschritten werden kann, weil das Kurvenstück EFG sich nicht verwirklichen lässt — denn hier würde mit wachsendem Druck eine Zunahme des Volumens eintreten, was allen Erfahrungen und Überlegungen widerspricht —, so muss im Minimum E bei weiterer Volumenvergrösserung ein Zerfall der bis dahin homogenen flüssigen Phase in Flüssigkeit und Dampf eintreten.

Man muss demnach das Minimum E als den Punkt betrachten, in dem stets ein Zerreissen der homogenen Flüssigkeit eintreten muss. „Die Zugfestigkeit einer Flüssigkeit wird also durch die Differenz der Drucke der Punkte E und C dargestellt[1])." Wir haben es hier also mit der molekularen Festigkeit der Flüssigkeit zu tun, die wir bisher experimentell nicht hatten feststellen können, die sich aber nun mit Hilfe der VAN DER WAALSschen Gleichung oder auch verbesserter Zustandsgleichungen berechnen lassen muss. Denn da für das Minimum E $(dp/dv)=0$ ist, so ergibt sich das Volumen v_m der Flüssigkeit in diesem Minimum aus der Gleichung $\frac{2a}{v^3}=\frac{RT}{(v-b)^2}$. Setzt man diesen Wert für v_m in die VAN DER WAALSsche Gleichung ein, so erhält man den Wert p_m, der also der molekularen Festigkeit der Flüssigkeit entspricht. Verschiedene Rechnungen für p_m ergaben indessen wegen der geringen Zuverlässigkeit der VAN DER WAALSschen Konstanten a und b sehr abweichende Werte, die indessen in die Hunderte von Atmosphären gingen und erheblich grösser waren als die beobachteten technischen Festigkeiten der untersuchten Flüssigkeiten. VAN DER WAALS[2]) hatte mit Hilfe der Konstanten a und b seiner Gleichung die Anziehung zwischen den Molekülen innerhalb der Flüssigkeit in ähnlicher Weise zu berechnen versucht und war dabei sogar auf Tausende von Atmosphären gekommen. Diese molekulare Attraktion VAN DER WAALS' fällt nicht vollständig mit der molekularen Festigkeit zusammen, denn es steht ihr die lockernde thermische Bewegung der Moleküle entgegen. Die molekulare Festigkeit ist gleichsam die

[1]) MEYER, J., Zur Kenntnis des negativen Druckes in Flüssigkeiten. S. 51.
[2]) Vgl. z. B. KUENEN, Die Zustandsgleichung. Braunschweig 1908. S. 135, 172.

Differenz zwischen Molekülattraktion und Wärmebewegung und daher kleiner als die von VAN DER WAALS berechnete Molekularattraktion.

Die molekulare Festigkeit einer Flüssigkeit ist keine absolute Materialkonstante, sondern hängt in starkem Masse von der Temperatur ab. Das geht schon aus der Verschiebung des $p-v-T$-Diagramms mit sinkender Temperatur hervor, bei der sich das Minimum E immer tiefer nach unten erstreckt und beim absoluten Nullpunkt sogar einen negativ unendlichen Wert annimmt. Demnach müsste die molekulare Festigkeit einer Flüssigkeit beim absoluten Nullpunkt unendlich gross werden. Dafür spricht auch, dass die innere Reibung reiner Flüssigkeiten mit fallenden Temperaturen immer grösser wird, dass die Flüssigkeit zwar immer amorph bleibt, aber glasartigen Zustand annimmt, wobei ihre Härte und Festigkeit immer grösser wird.

Mit steigender Temperatur nimmt die molekulare Festigkeit der Flüssigkeiten deutlich ab, wie schon die wachsenden Dampfdrucke wahrscheinlich machen. Bei der kritischen Temperatur ist die Oberflächenspannung der flüssigen Phase verschwindend klein geworden, so dass sie stetig in die gasförmige übergeht. Die molekulare Anziehung zwischen den gasförmigen Molekülen ist aber schon bei erheblich tieferen Temperaturen verschwindend klein geworden und man kann wohl annehmen, dass diese Anziehung auch zwischen den Molekülen innerhalb der Flüssigkeit bei Temperaturen unterhalb der kritischen so gut wie verschwunden ist, dass aber diese Moleküle durch die noch vorhandene Oberflächenspannung zu einer Flüssigkeit zusammengehalten werden. Die Temperatur, bei welcher die molekulare Abziehung und damit auch die molekulare Festigkeit gleich Null wird, ergibt sich aus dem VAN DER WAALSschen Diagramm zu der Temperatur, bei welcher das Minimum E so hoch gerückt ist, dass es gerade die Nullinie MN des Druckes tangiert.

Diese Temperatur, bei welcher also eine Flüssigkeit ohne freie Oberfläche unbedingt in eine flüssige und eine gasförmige Phase zu zerfallen beginnt, selbst wenn der Druck verschwindend klein ist, haben wir[1]) in folgender Weise zu bestimmen versucht. In eine dickwandige Glaskapillare mit ausgesucht glatten, unbeschädigten Wänden wurde die ausgekochte, gasfreie Flüssigkeit eingefüllt und durch reines Quecksilber abgeschlossen. Dann wurde durch einen Kompressor ein Druck von z. B. 50 Atm. daraufgesetzt und die Kapillare in einem

[1]) MEYER, J., Z. Elektrochem. **18** (1912) 709. NERNST-Festschrift (1912) 278. Halle, W. Knapp.

Ölbad auf bestimmte Temperaturen erwärmt, worauf der Druck langsam so weit erniedrigt wurde, bis in der Kapillare Dampfblasen auftraten. Beim Wasser konnte eine Druckerniedrigung auf 0 Atm. selbst bei 220° noch erreicht werden, ohne dass die gasförmige Phase beobachtet wurde. Indessen trat hier schon eine merkliche Auflösung des Glases ein, so dass noch höhere Temperaturen nicht untersucht werden konnten. Immerhin geht hieraus hervor, dass die molekulare Festigkeit des flüssigen Wassers bei 220° noch nicht auf 0 Atm. gesunken ist. Die kritische Temperatur des Wassers liegt bei 364°.

Beim Äthyläther hingegen war eine Druckverminderung auf 0 Atm. ohne Dampfbildung oberhalb 115° nicht mehr möglich. Bei der Druckerniedrigung trat kurz vorher regelmässig Dampfbildung und damit wieder plötzliches Ansteigen des Druckes ein. Diese Temperatur von 115° dürfte also beim Äthyläther der Temperatur entsprechen, bei der das Minimum E des VAN DER WAALSschen Diagramms die Nullinie MN des Druckes erreicht. Bei dieser Temperatur ist die molekulare Festigkeit zwischen den Äthermolekülen in der flüssigen Phase verschwindend klein geworden.

In folgender Tabelle sind noch einige Messergebnisse an anderen Flüssigkeiten enthalten.

Tabelle.

Substanz	krit. Temp. Grad	T beob. Grad	T ber. Grad
Äthyläther . . .	194·4	115	123
Methyläthyläther		58	64
i-Propyläthan .		95	97
Benzol		169	194
Äthylalkohol . .	243·1	155	155

VAN DER WAALS hat gezeigt, dass die Temperatur T, bei der das Minimum E die Nullinie tangiert, gleich $27/32 \cdot T_{krit}$ ist. Diese berechneten Werte sind zum Vergleich neben die beobachteten in die Tabelle eingesetzt und stimmen wenigstens angenähert mit diesen überein.

Ebullioskopische Messungen an Lösungen von Ketonen und Aldehyden in Fluorwasserstoff.

Von

Willi Klatt.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 3. 35.)

Neben qualitativen Untersuchungen zur Erlangung von Reaktionsprodukten von Lösungsmitteln und organischen Substanzen (Aceton, Benzophenon usw.) mit Fluorwasserstoff wurde quantitativ die Siedepunktserhöhung in Fluorwasserstoff durch Acetaldehyd, Benzaldehyd, Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Acetophenon, Benzophenon, Benzil, *p*-Benzochinon, Brenztraubensäure und Lävulinsäure gemessen.

Auf Grund einer Leitfähigkeitsmessreihe von Aceton in Fluorwasserstoff hatten FREDENHAGEN und CADENBACH[1]) bezüglich des Zustandekommens dieser Leitfähigkeit vermutet, dass beim Lösen von Aceton in Fluorwasserstoff Kondensation zu Phoron oder Mesitylen z. B. eintreten könne; andererseits aber auch die Möglichkeit einer Anlagerung von Fluorwasserstoff an Aceton bestünde.

Zur Klärung dieser Frage wurden eine Anzahl qualitativer Untersuchungen durchgeführt und weiterhin die Siedepunkte der Lösungen einiger Ketone in Fluorwasserstoff gemessen.

Die qualitativen Untersuchungen zur Erlangung etwaiger Reaktionsprodukte waren in erster Linie so gehalten, dass der Fluorwasserstoff entfernt wurde, ohne das Gleichgewicht wesentlich beeinflussen zu können. Andererseits musste auch die Möglichkeit bestehen, die Rückläufigkeit einer Reaktion zu beobachten. Letzteres geschah qualitativ meist dadurch, dass der Fluorwasserstoff mit Hilfe eines trockenen Luftstromes sehr langsam bei Zimmertemperatur abgeblasen wurde. Hierbei resultierte sodann im entsprechenden Falle die Ausgangssubstanz.

Allgemein wurden folgende weitere Methoden angewendet:

1. Verdünnung der Fluorwasserstofflösung durch Einwerfen von Eisstückchen oder Aufgiessen auf Eis, sowie anschliessende Neutralisation der Säure.

2. Eingiessen der Lösungen in völlig trockene und tief gekühlte organische Lösungsmittel, wie Äther oder Chloroform z. B. (In Äther ist *HF* löslich, dagegen in Chloroform nicht!)

[1]) FREDENHAGEN, K. und CADENBACH, G., Z. physik. Chem. (A) **146** (1930) 275.

3. Ausschütteln des Reaktionsproduktes mit einem geeigneten Lösungsmittel.

Auf diesen angegebenen Wegen wurde versucht, aus der Lösung von Aceton in Fluorwasserstoff Phoron, Mesitylen oder Mesityloxyd zu erhalten. Es gelang nicht in einwandfreier Weise, sondern man erhielt nur das Ausgangsprodukt zurück. Letzteres liess sich durch Überführung in das Dibenzalaceton gut bestimmen.

Sehr eingehend wurde auch Benzophenon untersucht, da es sehr grosse Siedepunktserhöhungen in Fluorwasserstoff hervorruft, wie die Tabelle weiter unten zeigt. Durch Ausschütteln der benzophenonhaltigen Fluorwasserstofflösung mit Ligroin wurde dasselbe aber stets in unverändertem Zustand wieder erhalten. Weiterhin wurden noch folgende Versuche angestellt: Eine bestimmte Menge Benzophenon wurde in Fluorwasserstoff gelöst. Die Farbe der Lösung war zunächst intensiv gelbgrün, bei höherer Konzentration braun. Durch schnelles Aufgiessen auf Eis wurde diese Lösung stark verdünnt. Die Färbung ging hierbei sofort zurück und nach kurzem Stehen schied sich ein Öl ab, das beim Abtrennen und weiterem Abkühlen erstarrte. Der Schmelzpunkt dieses Produktes liess auf unverändertes Benzophenon schliessen (Mischschmelzpunkt!).

Bei einem zweiten Versuch wurde der Fluorwasserstoff mit einem trockenen CO_2-Strom schnell abgeblasen. Auch hierbei bildete sich ein öliges Produkt, das beim Reiben mit einem Glasstabe kristallinisch erstarrte und wiederum als unverändertes Benzophenon identifiziert werden konnte.

Die Ausbeuten waren praktisch quantitativ zu nennen.

Es wurden noch eine Reihe anderer Ketone und auch Aldehyde untersucht, jedoch konnten bemerkenswerte Umsetzungen mit dem Lösungsmittel nicht festgestellt werden.

Auffallend bei allen diesen Lösungen in Fluorwasserstoff war ihre ausgesprochene Farbigkeit, obgleich die Komponenten, von einigen Fällen abgesehen, nicht farbig sind. Durch Verdünnung dieser Lösungen mit Wasser treten die Färbungen von einer bestimmten Konzentration an ganz allgemein zurück.

Die Tatsache der eintretenden Farbvertiefung bei der Lösung eines Aldehyds, Ketons oder einer Ketonsäure in Fluorwasserstoff, d. h. einer Halochromieerscheinung, lässt auf eine Additionsreaktion dieser Körper mit dem Lösungsmittel schliessen. Hierbei fungiert die Carbonylgruppe als Anlagerungszentrum für Fluorwasserstoff. Aller-

dings liegt teilweise der Gedanke nahe, an die Möglichkeit einer „Aufrichtung des Sauerstoffes", d. h. der $C=O$-Lücke, zu denken.

Die ausgesprochene Farbigkeit der Lösungen spricht jedoch hiergegen, da durch die Aufrichtung des Sauerstoffes der Carbonyllücke die chromophore Gruppe verschwinden würde. Allerdings handelt es sich hierbei vorläufig nur um Ergebnisse rein visueller Natur. Eine Aufnahme genauer Absorptionskurven würde diese Überlegungen vielleicht besser bestätigen können, da eine Anlagerung von Fluorwasserstoff an die Carbonylgruppe sicher mit einer ganz charakteristischen Änderung der Absorptionsspektren verbunden sein wird.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass sich durch einfaches Auflösen eines Ketones (Aldehydes, Ketonsäure) in wasserfreiem Fluorwasserstoff allgemein keine wesentlichen Umsetzungen[1]) erzielen lassen, sondern nur Additionsverbindungen mit dem Lösungsmittel gebildet werden, die mehr oder weniger stark dissoziieren können. Die Addition vollzieht sich so, dass als spezifisches Zentrum für Fluorwasserstoff die Carbonylgruppe wirksam ist. Durch ebullioskopische Messungen konnte der Dissoziationsgrad dieser Additionsverbindungen ermittelt werden[2]).

Tabelle 1. Siedepunktserhöhungen in Fluorwasserstoff.

Konzentration in $\frac{\text{g Mol}}{1000\,\text{g } HF}$	Gefundene Siedepunktserhöhung in °C	Molekularerhöhung	Dissoziationsgrad in %
1. Acetaldehyd. Farbe der Lösung: gelblich.			
0·149	0·377	2·53	33
0·300	0·752	2·51	32
0·462	1·142	2·47	30
0·703	1·702	2·42	28
0·982	2·402	2·45	29
1·239	3·076	2·49	31
2. Benzaldehyd. Farbe der Lösung: gelbgrün.			
0·089	0·358	4·01	> 100
0·203	0·778	3·84	100
0·342	1·253	3·67	93
0·481	1·700	3·53	86
0·639	2·238	3·50	84
0·799	2·774	3·47	83
0·946	3·250	3·44	81

[1]) Unter anderen Versuchsbedingungen erreicht man auch mittels HF bei Aldehyden und Ketonen entsprechende Polymerisation und Kondensation. [2]) Zur HF-Darstellung siehe KLATT, W., Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935). Methodik der Siedepunktserhöhung siehe FREDENHAGEN und CADENBACH, Z. physik. Chem. (A) **164** (1933) 201. Ebullioskopische Konstante siehe FREDENHAGEN, K., Z. anorg. allg. Chem. **210** (1933) 222.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Konzentration in $\frac{\text{g Mol}}{1000\,\text{g}\,HF}$	Gefundene Siedepunktserhöhung in °C	Molekularerhöhung	Dissoziationsgrad in %
	3. Aceton. Farbe der Lösung: gelblich.		
0·130	0·454	3·49	84
0·241	0·814	3·38	78
0·380	1·229	3·24	71
0·572	1·829	3·20	69
0·767	2·496	3·26	72
0·981	3·247	3·31	74
	4. Methyläthylketon. Farbe der Lösung: intensiv gelb.		
0·107	0·384	3·58	88
0·250	0·871	3·49	84
0·412	1·429	3·47	83
0·595	2·034	3·42	80
0·758	2·607	3·44	81
0·948	3·291	3·47	83
	5. Diäthylketon. Farbe der Lösung: gelblich.		
0·095	0·362	3·83	100
0·206	0·743	3·61	90
0·334	1·191	3·57	88
0·468	1·651	3·53	86
0·621	2·185	3·52	85
0·776	2·732	3·52	85
0·975	3·510	3·60	89
	6. Acetophenon. Farbe der Lösung: gelbbraun.		
0·096	0·310	3·23	70
0·207	0·669	3·24	71
0·323	1·092	3·38	78
0·438	1·499	3·42	80
0·563	1·979	3·52	85
0·681	2·459	3·61	90
0·951	3·601	3·79	100
	7. Benzophenon. Farbe der Lösung: intensiv gelbgrün.		
0·087	0·353	4·04	> 100
0·214	0·814	3·81	100
0·308	1·185	3·85	> 100
0·455	1·783	3·92	> 100
0·618	2·471	4·00	> 100
0·768	3·109	4·05	> 100
0·927	3·814	4·12	> 100

Die tabellarischen Zusammenstellungen zeigen, dass eine systematische Vergrösserung der Radikale eine entsprechende Zunahme der molekularen Siedepunktserhöhung zur Folge hat. Eine Molekülverbindung zu fassen scheiterte allerdings noch bisher.

Als Diketone wurden Benzil und Chinon untersucht. Die Lösungen beider sind sehr intensiv gefärbt. Auffallend ist bei beiden der geringe Dissoziationsgrad.

Tabelle 2.

Konzentration in $\frac{\text{g Mol}}{1000\,\text{g } HF}$	Gefundene Siedepunktserhöhung in °C	Molekularerhöhung	Dissoziationsgrad in %
1. Benzil. Farbe der Lösung: tief dunkelbraun.			
0·085	0·204	2·30	21
0·190	0·430	2·26	19
0·295	0·656	2·22	17
0·405	0·859	2·12	12
0·515	1·061	2·05	8
0·626	1·252	2·00	5
0·728	1·421	1·95	3
1·005	1·920	1·91	0
2. *p*-Benzochinon. Farbe der Lösung: fast tiefschwarz.			
0·153	0·329	2·15	13
0·318	0·674	2·12	12
0·501	1·059	2·11	11
0·692	1·460	2·10	11
0·894	1·919	2·14	13
1·095	2·439	2·21	16
1·293	2·919	2·25	18

Von den Ketonsäuren wurden bisher nur Brenztraubensäure und Lävulinsäure in Fluorwasserstoff untersucht. Sie lösen sich beide in Fluorwasserstoff mit gelbgrüner Farbe, woraus zu schliessen wäre, dass sich bei einer Anlagerung von Fluorwasserstoff in erster Linie die Ketongruppe betätigt, da diese eine gewisse „Basizität“[1]) gegenüber Säuren aufzuweisen hat. Eine Kohlendioxydabspaltung der Brenztraubensäure bei der Auflösung in Fluorwasserstoff konnte nicht nachgewiesen werden, so dass anzunehmen ist, dass eine Veränderung des Moleküls nicht eintritt.

Tabelle 3.

Konzentration in $\frac{\text{g Mol}}{1000\,\text{g } HF}$	Gefundene Siedepunktserhöhung in °C	Molekularerhöhung	Dissoziationsgrad in %
Brenztraubensäure. Farbe der Lösung: grünlichgelb.			
0·088	0·235	2·68	41
0·231	0·568	2·46	30
0·384	0·910	2·37	25
0·557	1·292	2·32	22
0·737	1·675	2·27	20
0·937	2·098	2·24	18
1·153	2·572	2·23	17

[1]) Baeyer, A. und Villiger, V., Ber. dtsch. chem. Ges. **35** (1902) 3013 und Stobbe, H. und Haertel, R., Liebigs Ann. Chem. **370** (1909) 99.

Die γ-Ketonsäuren sind durch die Neigung ausgezeichnet, unter intramolekularer Wasserabspaltung in ungesättigte Lactone überzugehen. Dieses scheint bei der Lävulinsäure in Fluorwasserstoff ebenfalls zuzutreffen, wie die hohen scheinbaren Molekelzahlen schliessen lassen[1]).

Tabelle 4.

Konzentration in $\frac{\text{g Mol}}{1000\,\text{g}\,HF}$	Gefundene Siedepunktserhöhung in °C	Molekularerhöhung	Scheinbare Molekelzahl
Lävulinsäure. Farbe der Lösung: gelblich.			
0·109	0·690	6·31	3·3
0·242	1·300	5·37	2·8
0·395	1·945	4·91	2·6
0·560	2·565	4·58	2·4
0·731	3·250	4·45	2·3
0·906	3·940	4·35	2·3
1·082	4·675	4·32	2·3

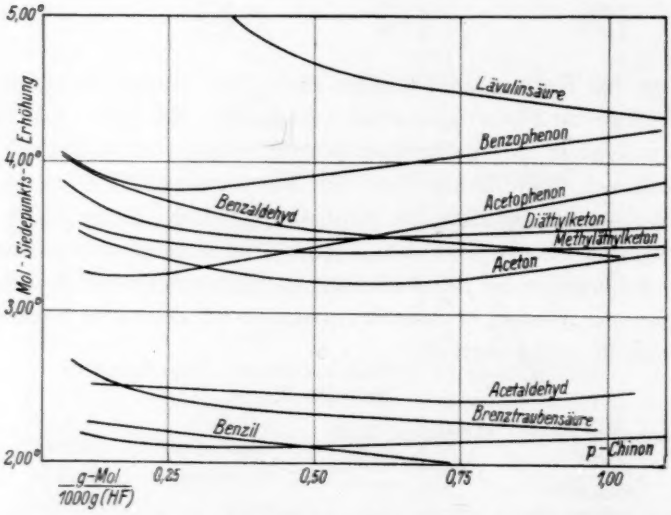


Fig. 1. Molekulare Siedepunktserhöhungen der Ketone und Aldehyde in Fluorwasserstoff.

[1]) Wasser in HF siehe FREDENHAGEN, K., Z. Elektrochem. **1931**, Nr. 8/9, S. 690.

Greifswald, Chemisches Institut, physikalisch-chemische Abteilung.
28. Januar 1935.

Über anormale Oberflächenspannungen verdünnter wässeriger Phenollösungen.

Von

F. Seelich.

(Aus dem Institut Pasteur, Paris.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 3. 35.)

Geringste Mengen von festem oder in konzentrierter Lösung befindlichen Phenols, zugesetzt zu Wasser oder verdünnten wässerigen Phenollösungen, bewirken einen spontanen Sturz der Oberflächenspannung, dem ein langsames Ansteigen der Spannungswerte folgt; dieses Ansteigen der Spannung ist keine Folge der Verdunstung des Phenols. Das an den Glaswänden oberhalb des Flüssigkeitsspiegels der Lösung aus den Dämpfen adsorbierte Phenol kann nach Kontakt mit der Flüssigkeit einen Sturz der Oberflächenspannung von über 20 Dyn hervorrufen. Zur Erklärung dieser Erscheinungen müssen in wässeriger Lösung zwei Formen von Phenol angenommen werden, eine äusserst oberflächenaktive (assoziierte) und eine wenig aktive, deren gegenseitiges Mengenverhältnis bei gleichbleibender Temperatur eine Funktion der Konzentration ist. Diese Forderung steht im Einklang mit den Ergebnissen anderer Autoren, welche eine assoziierte und eine nichtassoziierte Form des Phenols in wässeriger Lösung angenommen haben. Mit Hilfe der Änderung der Werte der Oberflächenspannung—Zeitkurve nach Verdünnen einer Phenollösung kann man die zur Einstellung des Assoziationsgleichgewichtes notwendige Zeit ermessen. Es können, unabhängig von der Messmethode, nur dann reproduzierbare Werte der Oberflächenspannung wässeriger Phenollösungen erhalten werden, wenn sich das Gleichgewicht zwischen der assoziierten und der nichtassoziierten Form bereits vor Aufstellung der für die Messung in Betracht kommenden Grenzfläche eingestellt hatte.

Im Verlaufe einer Arbeit, deren Fragestellung biologisches Interesse hatte, stellte sich uns die Aufgabe, die Oberflächenspannung wässeriger Phenollösungen zu untersuchen. Gemessen wurde der Widerstand gegen das Abreissen eines Platinringes mit Hilfe des Apparates von Lecomte du Noüy, einer Torsionswaage, die eine direkte Ablesung in Dyn gestattet.

Der Ringumfang betrug 6 cm. Zur Herstellung der Lösungen wurde kristallisiertes „Phenolum syntheticum" von Merck verwendet; dieses Präparat enthält geringe Mengen Wassers; da es uns aber nur auf vergleichbare, nicht auf absolute Werte ankam, haben wir von einer Bestimmung des Wassergehaltes Abstand genommen. Die zur Messung kommende Menge betrug 20 cm^3; als Messgefäss diente ein Kristallisationsschälchen von 4 cm Durchmesser. Die Phenollösungen wurden durch Verdünnen einer 0·5 mol. Standardlösung und mindestens 4 Stunden vor

Verwendung hergestellt — ausser dann, wenn der Zweck des Versuches eine sofortige Messung nach Verdünnung forderte. Bezüglich der Einzelheiten der Messungstechnik verweisen wir auf die diesbezüglichen Angaben LECOMTE DU NOÜYS[1]).

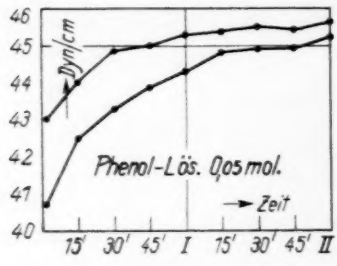


Fig. 1.

Bereits die ersten Messungsreihen gaben Spannungszeitkurven, welche trotz einfachem und kontinuierlichem Verlaufes ein anormales Verhalten in bezug auf ihre Lage und Richtung zeigten; ganz allgemein war ein Ansteigen der Spannung mit der Zeit festzustellen, jedoch konnten wir, selbst unter Verwendung ein und derselben Phenollösung, keine reproduzierbaren Werte erhalten: die Lage der Kurven war jedesmal eine andere (Fig. 1).

Wir versuchten zuerst den Anstieg der Oberflächenspannung mit der Zeit durch Verflüchtigung des Phenols zu erklären, doch zeigte sich, dass Umrühren der Phenollösung im Messgefäss mittels eines Glasstabes — oder noch besser, Umgiessen vom Messgefäss in ein anderes Gefäss und

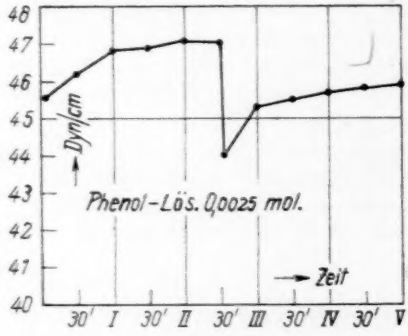


Fig. 2.

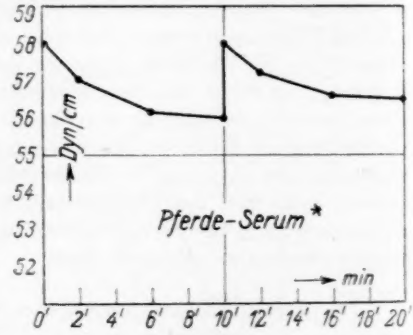


Fig. 3.

Rückgiessen, einen spontanen Sturz der Oberflächenspannung bewirkte; es wurden nach solcher Behandlung sogar Werte erhalten, die wesentlich unter dem Werte der ersten Messung lagen (der Messung sofort nach Eingiessen der Lösung in das Messgefäss) (Fig. 2).

Dieses Verhalten war um so rätselhafter, als alle bisher untersuchten Lösungen oberflächenaktiver Substanzen ein Sinken der Spannung parallel mit der Adsorption und Einordnung der Moleküle

[1]) LECOMTE DU NOÜY, P., Biochem. Z. **155** (1924) 113. * Aus LECOMTE DU NOÜY, Équilibres superficiels des solutions colloidales, Masson & Cie., Paris.

an der Oberfläche und ein spontanes Ansteigen nach Umrühren, infolge Störung der adsorbierten Schicht, gezeigt hatten (Fig. 3).

Je verdünnter die untersuchten Phenollösungen waren (je höher sich das Spannungsplateau eingestellt hatte), desto grösser war der Spannungsabfall nach Umgiessen und desto steiler der Wiederanstieg.

Erst die systematische Untersuchung des Spannungssturzes brachte uns der Lösung der Frage näher. Es zeigte sich nämlich, dass nur dann jene spontane Senkung der Oberflächenspannung eintrat, wenn die Wände des Messgefässes oberhalb des Flüssigkeitsspiegels mit der Messflüssigkeit in Berührung gekommen waren: also

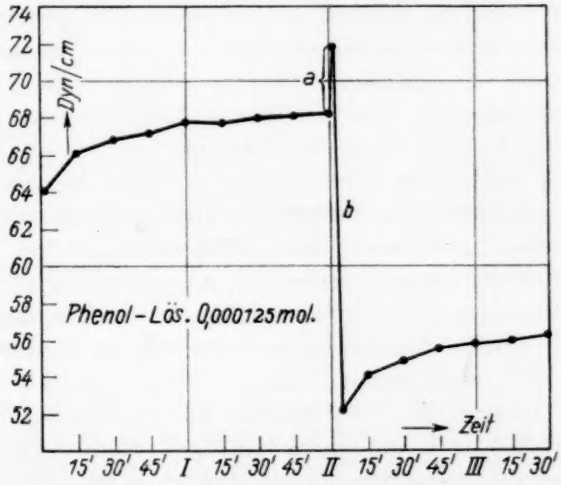


Fig. 4. Der Spannungsstieg *a* entspricht der Störung der Adsorptionsschicht der Oberfläche durch mehrmaliges Abreissen des Platinringes; der Spannungsabfall *b* ist eine Folge des Abspülens der Wand des Messgefässes mittels einer Pipette, unter Verwendung der Messflüssigkeit.

nach Waschen jener Wandteile mit der Messflüssigkeit, wie es z. B. bei Umgiessen stattfindet. Dagegen hatte Ansaugen und Wiederausfliessenlassen der Lösung mit Hilfe einer Pipette sowie Umrühren mittels einer Glasschraube dann keinen senkenden Einfluss, wenn man das Bespülen der Glaswand sorgfältig vermied. Letztere Behandlung, sowie auch mehrmaliges Abreissen des Platinringes erhöhte die Spannung fast ausnahmslos (Fig. 4).

Schütteln, Umrühren und dergleichen hatte also zweierlei Wirkung:

1. Die normale Erhöhung der Oberflächenspannung durch Störung der Adsorptionsschicht der Oberfläche.

2. Eine Senkung der Oberflächenspannung nach Kontakt mit der Glaswand oberhalb des Flüssigkeitsspiegels.

An jener Glaswand hatten sich zweifellos Spuren flüchtig gewordenen Phenols niedergeschlagen, von deren Wiederauflösung man eine gewisse Senkung der Oberflächenspannung erwarten konnte — jedoch auf keinen Fall eine Senkung unter den Anfangswert, unter den Wert der Spannung nach Eingiessen der Lösung in das Messgefäss. Dass das Glas keinen Einfluss hatte, konnten wir uns bald überzeugen; es musste also den Spuren adsorbierten Phenols eine besondere Oberflächenaktivität zukommen.

Weitere Versuche zeigten, dass in jedem Fall geringste Mengen festen Phenols, sobald sie Wasser oder verdünnter Phenollösung zugesetzt werden, ein spontanes, starkes Absinken der Oberflächenspannung verursachen, dem ein Anstieg im Sinne der Spannungszeitkurve (Fig. 1) folgt. Dasselbe Phänomen konnten wir beobachten, als wir einer verdünnten Phenollösung geringste Mengen einer konzentrierten zusetzten; das Sinken der Oberflächenspannung ist unverhältnismässig gross, auch dann, wenn durch starkes Rühren für sofortige Mischung gesorgt wurde: fast augenblicklich wird ein Minimum erreicht, dem erst ein rascher, später ein langsamer Anstieg folgt. Diese erhöhte Oberflächenaktivität des im Stadium der Auflösung — oder, wenn geringe Mengen konzentrierter Phenollösung zugesetzt worden waren — im Stadium der Verdünnung befindlichen Phenols, erklärt auch die unregelmässigen Werte, welche manchmal ein und dieselbe Phenollösung gezeigt hatte (Fig. 1). An der Glaswand des Kolbens, oberhalb des Flüssigkeitsspiegels, hatte sich ebenfalls Phenol niedergeschlagen, infolge des Umschüttelns des Kolbens vor Entnahme der Flüssigkeit mittels einer Pipette wurden jene Phenolteilchen in die Flüssigkeit geschwemmt und die ersten Messungen erfolgten, bevor sich das dadurch verschobene Gleichgewicht wieder eingestellt hatte. Die Lage und Richtung der Spannungszeitkurve ist nicht allein von der Konzentration der Lösung abhängig, sondern auch von der durch Umschütteln neu hinzugekommenen Phenolmenge; letztere ist wieder abhängig von der Zeit, während welcher sich die Phenoldämpfe niederschlagen konnten und von der Fläche, die während des Umschüttelns bespült worden war.

Wir konnten uns überzeugen, dass selbst geringste Mengen Phenols — die der Laboratoriumsluft — einen augenblicklichen Sturz der Oberflächenspannung von reinem Wasser verursachen können, wenn längere Zeit im Laboratorium gestandene

Glasgefässe zur Messung benutzt werden. Dagegen ändert sich die Oberflächenspannung des in reinen Gefässen zur Messung gebrachten Wassers in derselben Luft und während derselben Zeit nicht oder kaum merklich, wenn man Erschütterungen vermeidet, die zur Bespülung der Glaswand oberhalb des Flüssigkeitsspiegels führen.

Fig. 5 zeigt zwei Kurven, die unter Verwendung derselben Phenollösung erhalten wurden.

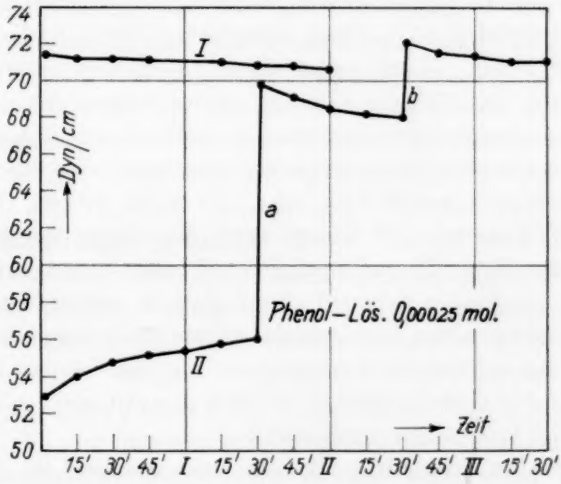


Fig. 5. Kurve *I* bezieht sich auf eine Entnahme der Messflüssigkeit aus dem Messkolben mit Hilfe einer Pipette, unter Vermeidung des Bespülens der Wand oberhalb des Flüssigkeitsspiegels; vor Entnahme wurde durch vorsichtiges mehrmaliges Ansaugen- und Auslaufenlassen der Flüssigkeit für eine genügende Durchmischung gesorgt. Die Werte der Kurve *I* sind gut reproduzierbar. Die Kurve *II* ist nur ihrer Form nach reproduzierbar, — nicht sind es die einzelnen Werte. Als Folge des Umschüttelns des Kolbens und des damit verbundenen Bespülens der oberen Glaswand erhalten wir einen um etwa 20 Dyn tieferen Anfangswert; die Strecken *a* und *b* entsprechen der Störung der Adsorptionsschicht der Oberfläche durch Rühren mit einer Glasschraube oder durch mehrmaliges Abreissenlassen des Platinringes. Die Lage und Richtung der Kurven nach *a* und *b* beweist, dass eine solche Störung die Einstellung des endgültigen Gleichgewichtes beschleunigt; wir werden auf diese Erscheinung noch einmal zurückkommen.

Welche Ursachen können nun für das von uns beobachtete abnorme Verhalten des Phenols massgebend sein? Bekanntlich wurden gerade wässerige Phenollösungen infolge des Auftretens der „Mischungslücke" sehr gut studiert; unter den vielen Veröffentlichungen befindet sich auch eine ganz beträchtliche Zahl, denen Messungen der

Oberflächenspannung zugrunde liegen[1]). Wir haben sicherlich nicht alle auffinden können, doch haben wir unter jenen, die uns zugänglich waren, nicht eine einzige gefunden, in der das von uns beschriebene abnorme Verhalten erwähnt worden wäre, auch dort nicht, wo, wie im Falle von L. E. SWEARINGEN, mit derselben Apparatur gearbeitet wurde.

Auf Grund der von uns beobachteten Phänomene erschien uns das Vorhandensein zweier Formen von Phenolmolekülen in wässeriger Lösung wahrscheinlich — einer assoziierten Form und einer nichtassoziierten Form, deren gegenseitiges Mengenverhältnis von der Konzentration des Phenols abhängt; es erscheinen uns deshalb jene Arbeiten von besonderem Interesse, in welchen auf Grund verschiedener Messungen ebenfalls auf eine assoziierte und eine nichtassoziierte Form des Phenols geschlossen wird. So z. B. folgern A. GROLLAN und I. C. W. FRAZER[2]) auf Grund ihrer Messungen des osmotischen Druckes wässeriger Phenollösungen auf eine bimolekulare Form: "From the results so obtained the degree of association of Phenol in aqueous solution has been calculated, and it is found that the percentage of simple molecules existing in the dimolecular form varies from 86% for 0·1 Mol. solution to 99% for 0·9 mol. solution. The pure material is entirely associated."

Zur weiteren Stütze ihrer Anschauungen weisen sie auf die verschiedenen Bromverbindungen hin, welche bei direkter Bromierung in Abhängigkeit von der Konzentration der wässerigen Phenollösung erhalten werden können. Auch die abnorm starke Wärmeabsorption bei Verdünnung konzentrierter Phenollösungen wird darauf zurückgeführt, dass die Reaktion $(C_6H_5OH)_2 \rightarrow 2\ C_6H_5OH$ endotherm ist. Zu einer ähnlichen Anschauung kommt K. GLANZ[3]). Aus der grossen Anzahl seiner Versuche erwähnen wir das für uns besonders interessante Ergebnis, dass aus einer konzentrierten Phenollösung durch die gleiche Quantität Kohle prozentuell sehr viel mehr Phenol adsorbiert wird als aus den verdünnteren Lösungen — eine Erscheinung,

[1]) Siehe z. B. GOARD, A. K. und RIDEAL, E. K., J. chem. Soc. London **127** (1927) 780 und 1668. MORGAN, I. L. R. und EVANS, W. V., J. Amer. chem. Soc. **39** (1917) 2151. WAGNER, C., Z. physik. Chem. (A) **143** (1929) 389. SWEARINGEN, L. E., J. physic. Chem. **32** (1928) 785. WORLEY, R. P., J. chem. Soc. London **105** (1914) 260. HARKINS, W. D. und CRAFTON, E. H., J. Amer. chem. Soc. **47** (1927) 1329. MORGAN, I. L. R. und EGLOFF, J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) 844. [2]) GROLLMAN, A. und FRAZER, I. C. W., J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 1705. [3]) GLANZ, K., Helv. chim. Acta **6** (1923) 826.

die wohl nur dann verständlich wird, wenn man annimmt, dass sich das Phenol in konzentrierten Lösungen vorwiegend in einer anderen, leichter adsorbierbaren Form befindet als in verdünnten Lösungen.

Bereits im Jahre 1865 beschrieb CALVERT[1]) ein kristallisiertes Hydrat von der Formel $(C_6H_5OH)_2 \cdot H_2O$, welch letzteres später von RHODES und MARKLEY[2]) isoliert wurde.

Auf Grund der zitierten Arbeiten müssen wir also in einer verdünnten Phenollösung ein Gleichgewicht zwischen dem assoziierten und dem nichtassoziierten Anteil annehmen; weiterhin geht aus den Versuchen von K. GLANZ hervor, dass die assoziierte Form leichter adsorbiert wird. Mit der äusserst wahrscheinlichen Annahme, dass die Umwandlung der assoziierten Form in die nichtassoziierte messbare Zeit erfordert und dass die erstere grenzflächenaktiver ist, erklären sich alle von uns beobachteten abnormen Spannungen und Spannungsänderungen zwanglos. Festes Phenol wird in jedem Fall zuerst das Stadium des gelösten assoziierten (schwach hydratisierten) Phenols durchlaufen müssen, bevor es sich, wenn genügend Mengen Wassers verfügbar sind, in die stärker hydratisierte, nichtassoziierte Form verwandelt, welcher Vorgang den beobachteten Anstieg der Oberflächenspannung einer frisch hergestellten Phenollösung nach sich zieht. Infolge der ausserordentlich grossen Oberflächenaktivität der assoziierten Form werden geringste Mengen wasserarmen Phenols, wie sie sich als Niederschlag der Phenoldämpfe an den Glaswänden des Gefässes befinden dürften, einen augenblicklichen Sturz der Oberflächenspannung hervorrufen, dem ein langsamer Anstieg — parallel mit der Einstellung des Gleichgewichtes durch Dissoziation folgt. Derselbe Vorgang wird nach Zugabe konzentrierter Phenollösung zu einer verdünnteren statthaben.

Aus der verschiedenen Lage jener Kurventeile, die ein Minimum der Spannungsänderung in der Zeiteinheit aufweisen (jene Teile, die annähernd parallel zu der Abszisse liegen), geht hervor, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit der assoziierten Form in die nichtassoziierte dann am geringsten ist, wenn erstere sich im adsorbierten Zustand befindet. Umrühren beschleunigt die Einstellung des endgültigen Gleichgewichtes.

Nur dann sind reproduzierbare Werte erhaltbar, wenn sich das Gleichgewicht zwischen der assoziierten und der nichtassoziierten

[1]) CALVERT, J. chem. Soc. London **18** (1865) 66. [2]) RHODES und MARKLEY, J. physic. Chem. **25** (1921) 527.

Form bereits vor Aufstellung der für die Messung in Betracht kommenden Grenzfläche eingestellt hatte.

Wie wichtig es unter Umständen sein kann, auch dann eine Apparatur zu verwenden, die zeitliche Veränderungen der Oberflächenspannung zu messen gestattet, wo es sich um nicht ausgesprochen kolloidale oder kolloidartige Lösungen handelt, beweist unter anderem die Tatsache, dass die hier von uns beschriebenen Erscheinungen ohne Messung der Spannungsänderungen mit der Zeit, nie hätten erfasst werden können.

Wir sind überzeugt, dass eine systematische Untersuchung der Oberflächenspannung wässeriger Phenollösungen verschiedener Konzentration einen wesentlichen Beitrag zur Erforschung der Molekularstruktur und Hydratation der beiden wässerigen Phenolphasen liefern könnte. Leider verfügen wir selbst, infolge der Wahl eines anderen Arbeitsgebietes, nicht über die zur Fortsetzung jener Untersuchungen notwendige Zeit.

Über die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Elektrolyten an der Kohle.

Von

L. Lepin und G. Strachowa.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 3. 35.)

1. Es wurde die Temperaturabhängigkeit der Adsorption der starken Säuren — Salz- und Schwefelsäure — und der schwachen organischen Säuren der aliphatischen Reihe — Ameisen- und Essigsäure — an Kohle untersucht und gezeigt, dass die Adsorption der starken Elektrolyte in anderer Weise als diejenige von schwachen Elektrolyten oder Nichtelektrolyten durch die Temperatur beeinflusst wird.

2. Während die Adsorption der Ameisen- bzw. Essigsäure durch die Erhöhung der Temperatur erniedrigt wird, nimmt die Adsorptionsmenge von Salz- bzw. Schwefelsäure mit der steigenden Temperatur zu.

3. Bei der Ameisensäure ist jedoch der Temperaturkoeffizient im Vergleich mit dem der Essigsäure etwas zu klein, was zweifellos mit der von L. Lepin festgestellten Tatsache, dass beinahe die Hälfte der adsorbierten Menge dieser Säure in der Oberflächenreaktion mit dem Kohlenoberflächenoxyd eintritt, im Zusammenhang steht.

4. Im Zusammenhang mit solch einem Verhalten der starken Säuren steht auch die Tatsache, dass zur Aufstellung des Adsorptionsgleichgewichtes bei starken Säuren eine grössere Zeit notwendig ist. Die Ameisensäure nimmt in dieser Hinsicht eine mittlere Stelle zwischen den Salz- bzw. Schwefelsäuren und der Essigsäure ein.

5. Die auf Grund der Clausius-Clapeyronschen Gleichung berechneten differentialen Adsorptionswärmen sind bei der Salz- und Essigsäure negativ, bei molekular adsorbierenden aliphatischen Säuren dagegen positiv.

6. Der Unterschied im Zeichen des Temperaturkoeffizienten der Adsorption von starken und schwachen Säuren bestätigt somit die von Schilow ausgesprochene Hypothese, dass der Mechanismus der Adsorption der Elektrolyte an Kohle auf einer Oberflächenreaktion zwischen den Ionen des Elektrolyts und dem Kohlenoberflächenoxyd beruht, ein Mechanismus, welcher sich also scharf von demjenigen der molekularen Adsorption unterscheidet.

In den letzten Arbeiten von N. Schilow und seinen Mitarbeitern[1]) wurde festgestellt, dass das erste Stadium der Adsorption von Elektrolyten an der Kohle, sowie, wahrscheinlich, auch an anderen elementaren

[1]) Schilow und Tschmutow, Z. physik. Chem. (A) **143** (1929) 41; **148** (1930) 233. Schilow, Kolloid-Z. **53** (1930) 107. Schilow, Schatunowskaja und Tschmutow, Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 211; **150** (1930) 31. Dubinin, Z. physik. Chem. (A) **140** (1929) 81. Lepin, Phys. Z. Sowjetunion **4** (1933) 292.

Adsorbenten, bei kleinen Konzentrationen des Elektrolyts, als eine „Oberflächenaustauschreaktion" zwischen den Ionen des Elektrolyts und dem „Oberflächenoxyd bzw. -hydroxyd", welches bei gewöhnlichen Umständen die Oberfläche der elementaren Körper überzieht, zu betrachten ist. Erst bei hinreichend grossen Konzentrationen tritt an Stelle der Oberflächenreaktion die gewöhnliche molekulare Adsorption ein, die durch VAN DER WAALSsche oder Koordinationskräfte hervorgerufen wird.

Es gibt somit einen prinzipiellen Unterschied zwischen der Adsorption der Elektrolyte oder Ionenadsorption und der Adsorption der Nichtelektrolyte oder molekularen Adsorption. Solche Auffassung ist an und für sich gar nicht neu, da schon seit den ersten Studien der Adsorption der gelösten Stoffe an Kohle, sowie auch an anderen Adsorbenten, die Adsorption von Ionen der molekularen Adsorption gegenübergestellt wurde[1]). Was aber den Mechanismus dieser beiden verschiedenen Arten der Adsorption aus den Lösungen anbelangt, so wurden mehr oder weniger erfolgreiche Hypothesen aufgestellt, die jedoch nicht auf ganz sicheren und tadellosen Experimentalergebnissen beruhten. Nur in letzterer Zeit sind wir imstande, die Natur der Adsorption von Elektrolyten an der Kohle genauer zu präzisieren, da auch auf diesem Gebiet der Adsorptionserscheinungen, seit den Arbeiten von BARTELL und MILLER[2]), welche zum erstenmal mit der tatsächlich aschefreien Kohle experimentiert haben, nach den Arbeiten von A. FRUMKIN mit seinen Mitarbeitern[3]), der die ersten Untersuchungen mit hochevakuierter Kohle ausgeführt hat und den Einfluss des Gases auf die Ionenadsorption an der Kohle konstatiert hat, sowie auch nach den schon erwähnten Arbeiten der SCHILOWschen Schule über den chemischen Zustand der Oberfläche der Kohle, die neuesten physikalisch-chemischen Versuchsmethoden ihre Anwendung fanden.

Das Ziel der meisten dieser neuesten Versuche über die Adsorption von Elektrolyten an der Kohle war die Bestimmung der Adsorptionsgrösse in ihrer Abhängigkeit von der Art der Vorbereitung der Kohle

[1]) Siehe z. B. FREUNDLICH, H., Kapillarchemie. 2. und 3. Aufl. [2]) BARTELL und MILLER, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 1106. J. physic. Chem. **28** (1924) 992. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 1150; **47** (1925) 1270. J. physic. Chem. **30** (1926) 1031. [3]) FRUMKIN und DONDE, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 1816. BRUNS und FRUMKIN, Z. physik. Chem. (A) **141** (1929) 141. BURSTEIN und FRUMKIN, Z. physik. Chem. (A) **141** (1929) 158, 219.

(Aktivierungsbedingungen, Temperatur der Vorbehandlung der Kohle, Entgasungsgrad, oxydierende Einflüsse usw.); in einigen Fällen wurden auch die Adsorptionsisothermen bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt. Es ist jedoch zweifellos, dass die Adsorption von Elektrolyten nicht nur allein durch ihre Adsorbierbarkeit, sondern auch durch andere Verhältnisse sich von der molekularen Adsorption unterscheidet. Die letztere, wie es wohl bekannt ist und wie es auf Grund der Versuchsergebnisse mit den Gasen und Dämpfen festgestellt ist, stellt

1. einen reversibleren Prozess vor, in dem Sinne, dass das Adsorptionsgleichgewicht unabhängig davon, ob wir aus den kleinen oder grossen Konzentrationen ausgehen, erreicht wird: mit anderen Worten die Adsorptionsisothermen fallen mit den Desorptionskurven zusammen; wird

2. durch einen negativen Temperaturkoeffizient und demzufolge durch eine positive Adsorptionswärme gekennzeichnet; unterscheidet sich

3. durch ein sehr kleines Zeitintervall, welches für die Herstellung des Adsorptionsgleichgewichtes nötig ist, und erfordert

4. fast keine Aktivierungsenergie.

Was aber die Adsorption der Elektrolyte anbelangt, so sind wir bis jetzt, trotz einer sehr reichen Literatur über die Adsorption gelöster Stoffe an der Kohle, nicht imstande, von diesen Gesichtspunkten aus die Adsorption der Elektrolyte zu definieren.

In den bis jetzt veröffentlichten Arbeiten über die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von gelösten Stoffen an der Kohle wurden fast ausschliesslich die molekular adsorbierenden Stoffe behandelt. So haben z. B. Heyne und Polanyi[1]) in ihrer Arbeit über die Adsorption von beschränkt löslichen kristallinischen Stoffen in verschiedenen Lösungsmitteln an Holzkohle, Bernsteinsäure im Wasser und Alkohol, Benzoesäure in Wasser, Zimtsäure und Fumarsäure in Alkohol, Aminobenzoe- und Phthalsäure und Phenol in Wasser untersucht. In allen Fällen wurde von ihnen eine Verminderung der Adsorptionsmenge mit wachsender Temperatur festgestellt. Die auf Grund der Clausius-Clapeyronschen Gleichung berechneten differentialen Adsorptionswärmen schwankten von 7 bis 6000 cal bis

[1]) Heyne und Polanyi, Z. physik. Chem. (A) **132** (1928) 184.

2 bis 1000 cal und fallen mit der Vergrösserung der Konzentration, indem sie in einigen Fällen sogar zu negativen Werten übergehen. Diese molekulare Adsorption nach den Berechnungen der Verfasser stimmt mit der POLANYIschen Potentialtheorie der Gasadsorption gut überein.

In der Tat konnte man aus prinzipiellen Gründen erwarten, dass für die Adsorption aus den Lösungen dieselben Sätze wie für die Adsorption von Gasen oder Dämpfen gelten müssten. Die Komplikationen, welche hier auftreten können, konnte man in der Tatsache zusammenfassen, dass bei der Adsorption von gelösten Stoffen eine Arbeit geleistet wird, die zur Verdrängung des Lösungsmittels aus der Oberfläche des Adsorbens nötig ist, was eine Verminderung der Adsorptionsenergie für gelöste Stoffe im Vergleich mit der Adsorption von denselben Stoffen aus der gas- oder dampfförmigen Phase zur Folge haben muss.

Solche einfache Vorstellungen wären jedoch nur in dem Falle berechtigt, wenn zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel keine Gegenwirkung stattfinden würde. In den meisten Fällen aber tritt bekanntlich eine solche Gegenwirkung ein, welche sich im Phänomen der Solvatation von Molekeln bzw. Ionen des gelösten Stoffes äussert. Demzufolge wird auch von den Adsorptionskräften eine Arbeit zur Zerstörung der Bindung zwischen den Molekeln des Lösungsmittels und der gelösten Stoffe, d. h. eine Desolvatationsarbeit, geleistet.

Bei kapillaraktiven Stoffen, z. B. bei der Säure der aliphatischen Reihe, deren Adsorption an Kohle zum grössten Teil als eine molekulare erfolgt, müssten die Verdrängungs- und die Desolvatationsarbeiten nicht zu gross sein, dementsprechend wird die Adsorption von solchen Stoffen mit einer grossen Geschwindigkeit und mit einer genügend grossen positiven Wärmetönung sich vollziehen (beinahe 6 bis 8000 cal gegen etwa 12 bis 15000 cal, die bei der Adsorption aus dampfförmiger Phase frei werden).

Wenn aber der gelöste Stoff kapillarinaktiv ist, wie Elektrolyte gegen Wasser, so muss man erwarten, dass derjenige Teil der Adsorptionsarbeit, der für die Zerstörung der Bindung zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel geleistet wird, ziemlich gross sein müsste, und dass die totale Wärmetönung in diesem Falle, je nach den absoluten Grössen der Desolvatations- und der eigentlichen Adsorptionswärme, ebenso positiv wie negativ sein kann.

Ausserdem tritt, wie schon früher erwähnt wurde, bei der Adsorption von starken Elektrolyten in ihrem ersten Stadium eine Oberflächenreaktion ein. Diese Oberflächenreaktion kann, wie alle chemischen Reaktionen, im allgemeinen entweder exotherm oder endotherm verlaufen, und daher wird die eigentliche Adsorptionswärme, d. h. die Wärme der Entstehung der Bindung zwischen dem festen Körper und dem adsorbierenden Stoff — je nach der chemischen Natur der beiden — durch ein positives bzw. negatives Zeichen charakterisiert. Man könnte ja versuchen aus den bekannten thermochemischen oder optischen Daten die totale Wärmetönung der Adsorption von Elektrolyten zu berechnen, wenn ausser der Desolvatationswärme auch die Energie der Bindung von Atomen in der ursprünglichen Oberflächenverbindung und in dem Oberflächenreaktionsprodukt (z. B. im Falle der Adsorption der Salzsäure an der Kohle die Energie der Bindung: $=C=O$ und $=C-Cl$) bekannt wären. Die Wahl der nötigen Werte aus den bis jetzt bekannten Bindungsenergien für Kohlenstoffatom ist aber sehr willkürlich, da diese Werte für verschiedene Bindungsarten (sogar innerhalb ein und derselben homologen Reihe) ganz verschieden sind. Ausserdem dürfte die Bindungsenergie von zwei Atomen in einer „Oberflächenverbindung", — wenn also eines der Atome mit dem ganzen Raumgitter des festen Körpers in Verbindung bleibt —, von derjenigen in gewöhnlicher „Volumenverbindung" sicher stark abweichen.

Aus dieser Überlegung geht hervor, dass es sehr schwierig a priori vorauszusehen ist, in welcher Weise die Adsorption von Elektrolyten an einem solchen elementaren Körper, wie der Kohle, durch die Temperatur beeinflusst wird. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass, soweit fast alle Elektrolyte hydratisiert sind, die Adsorption von Ionen mit wachsender Temperatur sich erleichtern muss, entsprechend im allgemeinen der Verminderung des Solvatationsgrades mit der Erhöhung der Temperatur.

In dieser Abhandlung teilen wir unsere Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Adsorption der starken Säuren, nämlich der Salz- und Schwefelsäure, an der aschefreien Zuckerkohle mit grossen Poren mit. Um dieselbe mit der Adsorption der schwachen, molekular adsorbierenden, Säuren zu vergleichen, wurde bei gleichen Bedingungen die Adsorption von Ameisen- und Essigsäuren untersucht.

Experimentelles.

Das Adsorptionsgefäss, welches wir bei unseren Versuchen benutzt haben, trug an seinem Ende zwei Seitenrohre, welche auf 120° zueinander geneigt waren, und in seinem oberen Teil einen Zusatzzylinder, in welchen die untersuchte Lösung durch Auspumpen übergeführt werden konnte. Um die Flüssigkeit von der Kohle in einem beliebigen Augenblick trennen und in den oben befindlichen Zylinder überführen zu können, diente das in den Zylinder eingeschliffene Röhrchen, welches mit einem Glasfilter an der Spitze versehen war. Das ganze Gerät wurde in den Thermostat eingetaucht und in schwingende Bewegung gebracht.

Für unsere Versuche haben wir, je nach der Adsorbierbarkeit des untersuchten Stoffes, 0·12 bis 0·3 g aschefreie, aus umkristallisiertem Zucker hergestellte und bei 950° mit CO_2 aktivierte Kohle bei 20 cm^3 der Lösung benutzt. Jede Versuchsdauer entsprach der zur Herstellung des Adsorptionsgleichgewichtes in jedem einzelnen Fall erforderlichen Zeit, die durch vorläufige quasikinetische Untersuchungen bestimmt wurde. Die Konzentration der Säure wurde durch Titration mit Phenolphthalein bestimmt. Um alle möglichen Fehler zu vermeiden, wurde die Anfangskonzentration der Lösung, nachdem sie sich im Adsorptionsgefäss unter denselben Bedingungen befunden hatte, unter welchen der Adsorptionsversuch mit der Kohle ausgeführt werden musste, bestimmt. Die Diskrepanz der einzelnen Resultate war 0·5 bis 1·5 %.

In sämtlichen Tabellen bedeuten C_0 und C die millimolare Anfangs- bzw. Gleichgewichtskonzentration und a die adsorbierte Menge in Millimolen pro Gramm Kohle.

A. Die Versuche mit starken Säuren.

1. Salzsäure.

Wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, wird das Adsorptionsgleichgewicht bei Salzsäure fast unabhängig von der Temperatur nach Ablauf von etwa 3 Stunden erreicht, indem in den ersten 30 Minuten beinahe 75 % von der schliesslichen Adsorptionsmenge adsorbiert werden. Die Adsorption der Salzsäure wurde bei 0·2°, 20° und 65° C untersucht. Die Versuchsresultate sind in der Tabelle 2 angegeben und an der Fig. 1 graphisch dargestellt.

Tabelle 1.

Versuchsbedingungen: a) $t = 0{\cdot}6°$ C; $C_0 = 195$. b) $t = 65°$ C; $C_0 = 170$.

a) Zeit in Stunden	a	b) Zeit in Stunden	a
0·5	0·230	0·5	0·246
1	0·263	1	0·271
2	0·295	2	0·295
3	0·312	3	0·322
4	0·312	4	0·320

Tabelle 2. Die Adsorption der Salzsäure

(0·3 g Kohle, 20 cm³ Lösung, Dauer des Versuches 3 Stunden).

a) $t = 0{\cdot}2°$ C.		b) $t = 20{\cdot}3°$ C.		c) $t = 65{\cdot}4°$	
C	a	C	a	C	a
8·35	0·143	8·04	0·151	8·40	0·173
15·83	0·157	16·08	0·173	16·52	0·191
30·91	0·189	38·93	0·195	31·39	0·303
93·29	0·239	94·07	0·246	98·19	0·261
212·59	0·326	194·09	0·326	219·92	0·349

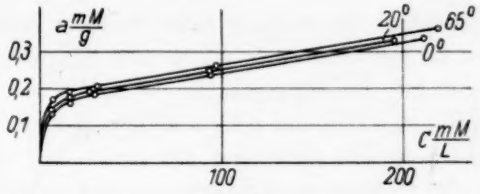


Fig. 1.

2. Schwefelsäure.

Analog der Salzsäure wird das Adsorptionsgleichgewicht auch in diesem Fall erst nach Ablauf von etwa 3 Stunden erreicht, wie aus der Tabelle 3 ersichtlich ist. Die Adsorption von Schwefelsäure wurde bei 18° und 85° C untersucht (siehe Tabelle 4 und Fig. 2).

Tabelle 3.

Versuchsbedingungen: a) $t = 18°$ C; $C_0 = 10{\cdot}0$. b) $t = 85°$ C; $C_0 = 11{\cdot}0$.

a) Zeit in Stunden	a	b) Zeit in Stunden	a
0·5	0·080	0·5	0·103
1	0·092	1	0·119
2	0·099	2	0·128
3	0·105	3	0·134
4	0·105	4	0·134
		5	0·134

Tabelle 4. Die Adsorption der Schwefelsäure
(0·3 g Kohle, 20 cm³ Lösung, Dauer des Versuches 3 Stunden).

a) $t = 18°$ C.		b) $t = 85°$ C.	
C	a	C	a
3·87	0·087	4·34	0·112
8·42	0·105	9·04	0·134
14·84	0·115	16·60	0·153
47·05	0·129	49·20	0·165
103·30	0·149	114·54	0·184

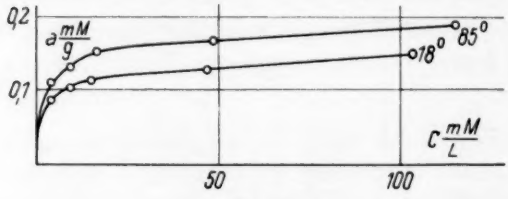


Fig. 2.

B. Die Versuche mit aliphatischen Säuren.

Um die Adsorption der starken Säure in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur mit derselben von schwachen Säuren zu vergleichen, haben wir bei gleichen Bedingungen die Versuche mit Ameisen- und Essigsäure ausgeführt. Wie die eine von uns (Lepin) gezeigt hat[1]), wird die erste beinahe auf 50 % und die zweite auf 85 % molekular adsorbiert. Da die Adsorptionsfähigkeit der Kohle gegen diese Säure viel grösser ist als im Falle der Mineralsäuren, so wurde bei diesen Versuchen eine kleinere Menge an Kohle benutzt.

1. Ameisensäure.

Die Ameisensäure stellt einen Fall dar, in dem ein scharfer Unterschied in der Zeit der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes bei niedrigen und hohen Temperaturen beobachtet wird (siehe Tabelle 5). Bei niedrigen Temperaturen wird die Konstanz der adsorbierten Menge etwa nach 1 Stunde erreicht, während bei höheren Temperaturen (65°) das Adsorptionsgleichgewicht sogar nach dem Ablauf von 24 Stunden nicht hergestellt wird. Vermutlich tritt bei diesen Temperaturen eine katalytische Zersetzung der Ameisensäure an der Kohle ein. Die Isothermen, welche wir in diesem Fall bekommen haben, beziehen sich daher nur auf die niedrigen Temperaturen: 0° und 17° C (siehe Tabelle 6 und Fig. 3).

[1]) Lepin, L., Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 109.

Tabelle 5. Versuchsbedingungen: a) $t = 0{\cdot}6°$ C; $C_0 = 26{\cdot}84$. b) $t = 17°$ C; $C_0 = 32{\cdot}57$. c) $t = 65°$ C; $C_0 = 27{\cdot}46$.

a) Zeit in Stunden	a	b) Zeit in Stunden	a	c) Zeit in Stunden	a
0·5	0·678	0·5	0·725	0·5	0·437
1	0·712	1	0·770	1	0·517
2	0·712	2	0·770	2	0·725
				3	0·920
				4	1·09
				6	1·253
				12	2·495
				24	3·888

Tabelle 6. Die Adsorption der Ameisensäure
(0·12 g Kohle, 20 cm³ Lösung, Dauer des Versuches 1 Stunde).

a) $t = 0{\cdot}6°$ C.		b) $t = 17°$ C.	
C	a	C	a
11·73	0·517	12·07	0·495
22·57	0·712	27·45	0·770
45·40	0·943	47·27	0·897
158·68	1·477	158·70	1·440
244·26	1·725	245·98	1·680

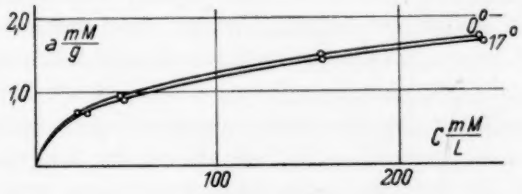


Fig. 3.

2. Essigsäure.

Das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich bei der Essigsäure ausserordentlich schnell her; nach 30 Minuten beobachtet man schon keine Änderung der Konzentration der Lösung. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 7 angegeben und in Fig. 4 graphisch dargestellt.

Tabelle 7. Die Adsorption der Essigsäure
(0·12 g Kohle, 20 cm³ Lösung, Dauer des Versuches 30 Minuten).

a) $t = 20°$ C.		b) $t = 65°$ C.	
C	a	C	a
5·92	0·698	7·04	0·338
13·41	1·020	16·56	0·518
29·49	1·303	32·22	0·760
113·45	2·270	118·68	1·498
205·60	2·773	210·80	2·012

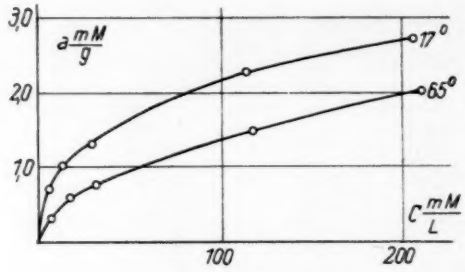


Fig. 4.

Besprechung der Ergebnisse.

1. Wie aus den oben angeführten Tatsachen zu ersehen, ist die Geschwindigkeit, mit welcher die Konstanz der Adsorptionsmenge erreicht wird, bei starken Säuren viel kleiner als bei schwachen organischen Säuren. Da die Ameisensäure und besonders die Essigsäure in ihrem grösseren Teil als ganze Molekeln adsorbiert werden, indem sie mit ihren apolaren Gruppen ($-CH$ bzw. $-CH_3$) zur Oberfläche der Kohle gerichtet sind[1]), so kann man daraus schliessen, dass für den Abschluss der Adsorption polarer Gruppen und dementsprechend für den Abschluss einer Oberflächenreaktion, die ihr folgt, ein verhältnismässig grosser Zeitintervall erforderlich ist. Es ist von Bedeutung, dass zur Erreichung des Adsorptionsgleichgewichtes bei der Ameisensäure mindestens zweimal soviel Zeit als bei der Essigsäure nötig ist, entsprechend der Tatsache, dass die Ameisensäure etwa zu 50 % mit ihrer Carboxylgruppe von der Kohle angezogen wird und in eine Ionenaustauschreaktion mit dem Oberflächenoxyd der Kohle eintritt. Hier lassen wir die Resultate, die wir mit Ameisensäure bei höheren Temperaturen erhalten haben, beiseite, da sie den Rahmen dieser Abhandlung übersteigen.

2. Man muss betonen, dass bei starken Säuren beinahe 75 % der adsorbierten Menge während der ersten 30 Minuten adsorbiert wird. Das zeigt, dass die Adsorptionsgeschwindigkeit auch hier genügend gross ist. Darum wurde, wahrscheinlich, fast keine Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsgeschwindigkeit von uns nachgewiesen: solch ein Nachweis erfordert ergänzende und präzisere Messungen.

3. Übereinstimmend mit dem Beweis von Freundlich[2]) und Heyne und Polanyi[3]) für molekular adsorbierende organische Stoffe,

[1]) Lepin, L., loc. cit. [2]) Freundlich, Kapillarchemie. 4. Aufl. S. 254.
[3]) Heyne und Polanyi, loc. cit.

wird die Adsorption von Essigsäure an der Zuckerkohle mit der Erhöhung der Temperatur gesenkt, indem der Temperaturkoeffizient etwa $-0{\cdot}011$ mMol/g Grad entspricht. Im Vergleich mit der Essigsäure wird die Adsorption von Ameisensäure durch einen viel kleineren negativen Temperaturkoeffizient charakterisiert, nämlich $-0{\cdot}0026$ mMol/g Grad, was zweifellos mit der Tatsache, dass beinahe die Hälfte der adsorbierten Menge dieser Säure mit dem Oberflächenoxyd der Kohle in die Oberflächenreaktion eintritt, verknüpft ist.

Im Gegensatz zu den schwachen organischen Säuren wird bei den starken Salz- und Schwefelsäuren, welche bei kleinen Konzentrationen nur auf Kosten der Oberflächenreaktion adsorbiert werden können, eine zwar nicht grosse doch merkliche Erhöhung der Adsorptionsmenge mit der wachsenden Temperatur beobachtet. Der Temperaturkoeffizient für beide Säuren ist etwa $+0{\cdot}0005$ mMol/g Grad.

Der Unterschied zwischen den beiden Arten der Adsorption: molekulare und Ionenadsorption, äussert sich also im Zeichen des Temperaturkoeffizienten der Adsorption. Im ersteren Fall ist er negativ, im letzteren positiv. Die Erhöhung der Adsorptionsmenge der starken Säuren mit der wachsenden Temperatur konnte man erklären, wie oben erörtert wurde, einerseits durch die Erleichterung der Adsorption, infolge der Verminderung des Solvatationsgrades mit der Temperaturvergrösserung, und andererseits durch den endothermen Charakter der Oberflächenreaktion, welche in unserem Falle zwischen dem Kohlenoberflächenoxyd und den Cl^-- bzw. SO_4^{2-}-Ionen der Elektrolyten unter Bildung von H_2O und neuen Oberflächenverbindung von Salztypus sich abspielt.

4. Auf Grund der Tatsache, dass der Temperaturkoeffizient der Adsorption der starken Säuren an der Kohle positiv ist, kann man schliessen, dass die Wärmetönung der Adsorption dieser Säure negativ sein muss, obgleich die Anwendung der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung auf diesen Fall nicht ganz berechtigt ist, da wir noch keinen Beweis dafür haben, dass der Adsorptionsvorgang bei starken Elektrolyten an der Kohle vollständig reversibel ist. Wie aus der Fig. 5 zu ersehen ist, die die berechnete differentiale Adsorptionswärme in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration darstellt, befinden sich tatsächlich die zugehörigen Adsorptionswärmen im negativen Bereich, im Gegensatz zu den molekular adsorbierenden schwachen Säuren.

Es ist bemerkenswert, dass bei der Salzsäure die Adsorptionswärmen mit der Konzentration der Lösung wachsen, während in allen

anderen Fällen die Adsorptionswärmen mit der steigenden Konzentration abnehmen, wie es gewöhnlich auch bei der Adsorption von Gasen und Dämpfen der Fall ist. Diese Anomalie bei der Salzsäure konnte vielleicht als ein Anzeichen des Überganges von der Oberflächenreaktion zur molekularen Adsorption, die bei grösseren Konzentrationen stattfindet und durch eine positive Wärmetönung gekennzeichnet ist, gedeutet werden. In diesem zweiten Stadium werden

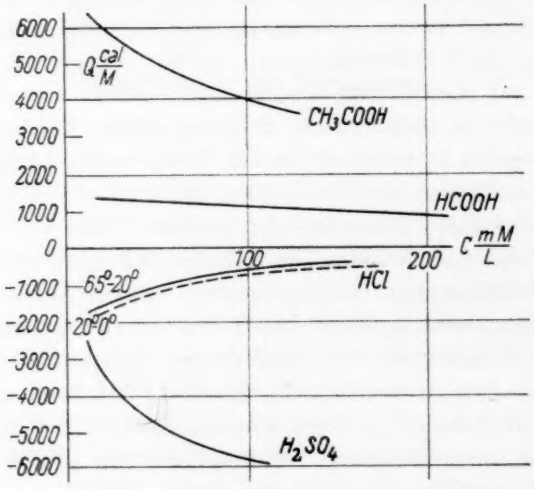


Fig. 5.

die Molekeln des Chlorwasserstoffes auf Kosten der Koordinationskräfte zu dem ursprünglich gebildeten „Oberflächenchlorid" unter Bildung von zusammengesetzten Komplexen angezogen. Bei der Schwefelsäure fehlt ein solcher Prozess, da die Sulfaten im Vergleich mit den Halogeniden keine so ausgesprochene Neigung zur Komplexbildung zeigen. Einen stetigen Übergang von der Ionenadsorption zur molekularen Adsorption kann man auch bei der Ameisensäure beobachten, insofern deren Wärmekurve nur eine geringe Neigung zur Konzentrationsachse zeigt, da bei kleinen Konzentrationen die Adsorptionswärme durch Ionenoberflächenreaktion erniedrigt ist.

Moskau, Technische Hochschule.

7. März 1935.

Zur Kenntnis der ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure.

Von

Yrjö Kauko und Julius Carlberg.

(Eingegangen am 25. 2. 35.)

KENDALL (1916) und viele andere Autoren haben mittels Leitfähigkeitsmessungen die thermodynamische erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure zu $3{\cdot}50 \cdot 10^{-7}$ bei 25° C und zu $3{\cdot}12 \cdot 10^{-7}$ bei 18° C bestimmt. Diese Werte sind auch durch potentiometrische Messungen von vielen Autoren bestätigt worden. MACINNES und BELCHER haben neuerdings (1933) durch potentiometrische und Leitfähigkeitsmessungen für den Wert dieser ersten Dissoziationskonstante $4{\cdot}54 \cdot 10^{-7}$ bei 25° C gefunden. — Die Verfasser dieser Arbeit haben in sehr verdünnten Lösungen (von $5 \cdot 10^{-5}$ aufwärts) derart gearbeitet, dass sie 100%ige Kohlensäure durch eine bekannte Bicarbonatlösung bis zur Sättigung leiteten und das p_H mit der Chinhydronelektrode, der Glaselektrode und colorimetrisch bestimmen. Aus den vollkommen übereinstimmenden Werten wird dann unter Zuhilfenahme der DEBYE-HÜCKELschen Theorie die erste thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Kohlensäure ermittelt und der Wert von KENDALL bestätigt. — Der von diesem abweichende Wert der potentiometrischen Messungen von MACINNES und BELCHER wird dadurch verständlich gemacht, dass die Extrapolation auf unendliche Verdünnung in diesem Falle unsicher ist.

DUNCAN A. MACINNES und DONALD BELCHER[1]) haben die thermodynamische erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure K_s, zu $K_s = 4{\cdot}54 \cdot 10^{-7}$ bei 25° C bestimmt. KAUKO[2]) hat dagegen vorgeführt, dass auf Grund seiner eigenen Untersuchungen, wie auch solcher vieler anderer Autoren diese Konstante folgenden Wert haben soll: $K_s = 3{\cdot}12 \cdot 10^{-7}$ bei 18° C und $K_s = 3{\cdot}50 \cdot 10^{-7}$ bei 25° C. Nach KAUKO soll die Genauigkeit dieser Werte $\pm 0{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$ sein.

Da der hohe Wert von MACINNES und BELCHER durch die Messungen von MICHAELIS und RONA[3]) unterstützt und diese wiederum von WARBURG[4]) bestritten werden, so erlauben wir uns, um zur Aufklärung der Verhältnisse beizutragen, die Resultate unserer Messungen wiederzugeben.

[1]) MACINNES, D. und BELCHER, D., The thermodynamic ionization constants of carbonic acid. J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2630. [2]) KAUKO, Y., Über den Wert der ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure. Ann. Acad. Sci. fenn. (A) **41**, Nr. 9. [3]) MICHAELIS, L. und RONA, P., Die Dissoziationskonstante der Kohlensäure. Biochem. Z. **67** (1914) 132. [4]) WARBURG, E. J., Carbonic acid compounds and hydrogen ion activities in blood and salt solutions. Biochem. J. **16** (1922) 153, S. 245.

Wie MACINNES und BELCHER, so haben auch wir durch Bicarbonatlösungen Kohlensäure geleitet und dann den p_H-Wert bestimmt. MACINNES und BELCHER ermitteln aus den experimentellen Messungen den Bruch $K_s \cdot \gamma_{Cl^-}/\gamma_{HCO_3^-}$, wo γ die entsprechenden Aktivitätskonstanten bedeuten, und gewinnen daraus den Wert für K_s durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung. Wir führen die Messungen dagegen zum Teil in so verdünnten Lösungen aus, dass die Extrapolation auf unendliche Verdünnung mit Hilfe der Theorie von DEBYE-HÜCKEL[1]) möglich wird.

Es wurde von uns das Potential der Kette

Bezugselektrode	KCl, gesättigt	H^+ Bicarbonatlösung	Chinhydr.

gemessen.

Um die Zweckmässigkeit unserer Versuchsanordnung und die Zuverlässigkeit unserer Materialien zu prüfen, haben wir Standardacetat und $^1/_{20}$ mol. Biphthalatlösungen der Elektrodenflüssigkeiten bei 18° C gegen die VEIBELsche Lösung geschaltet und den p_H-Wert dieser Lösungen bestimmt. Dabei wurde das p_H der VEIBELschen Lösung als bekannt vorausgesetzt. — Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 1. $t = 18°$ C.

	p_H der VEIBEL-Lösung als Bezugselektrode	Standardacetatlösung				Biphthalatlösung			
		Elektronenröhrenmethode		Mislowitzer Potentiometer		Elektronenröhrenmethode		Mislowitzer Potentiometer	
		Millivolt	p_H	Millivolt	p_H	Millivolt	p_H	Millivolt	p_H
Mit Hilfe der H_2-Elektrode	2·08	149	4·66	149	4·66	109	3·97	109·5	3·98
Mit Hilfe der Chinhydroelektrode	2·08	148·5	4·655	149·5	4·67	110	3·985	110	3·985
Angaben der Literatur[2]) .	2·04	—	4·62	—	4·62	—	3·94	—	3·94

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die verschiedenen Messanordnungen und die verschiedenen Messmethoden vollkommen übereinstimmende Werte geben. Wenn wir mit dem p_H-Werte der VEIBELschen Lösung 2·04, der noch in der Literatur angewandt wird, den p_H-Wert der Standardacetatlösung berechnet hätten, so hätten wir

[1]) Zitiert nach: CLARK, W. M., The determination of hydrogen ions. 1928. S. 500.

[2]) MISLOWITZER, E., Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten. Berlin 1928. S. 24 und 219.

dafür 4·62, d. h. genau den in der Literatur angegebenen Wert gefunden. Für Biphthalatlösung stimmt unser p_H-Wert ebenfalls mit demjenigen der Literatur[1]) überein.

Da nun unsere Messergebnisse sich sehr von denjenigen von MacInnes und Belcher unterscheiden, so haben wir alle unsere Messungen doppelt mit Chinhydron- und Wasserstoffelektrode ausgeführt. Die H_2-Elektrode kam derart zur Anwendung, dass wir das p_H von verschiedenen Pufferlösungen mit H_2-Elektrode bestimmten und dann mit Hilfe dieser Pufferlösungen den p_H-Wert der zu untersuchenden Lösung kolorimetrisch ermittelten. Da nun in der Serie der angewandten Pufferlösungen die p_H-Werte der Reihe nach um 0·2 differierten, so konnte der p_H-Wert der Bicarbonatlösungen mit der Genauigkeit von $\pm 0{\cdot}01$ gemessen werden.

Diese Methode haben wir so geprüft, dass wir Bicarbonatlösungen von verschiedenen Konzentrationen mit etwa 100 % iger Kohlensäure sättigten und p_H mit Chinhydron- und H_2-Elektrode (unter Anwendung der Pufferlösungen und des Colorimeters) bestimmten. Um den Salzfehler bei der colorimetrischen Bestimmung zu vermeiden, haben wir den Lösungen so viel KCl zugesetzt, dass sie alle die ionale Konzentration der Pufferlösungen (10^{-1}) hatten. — Es hat sich folgendes ergeben:

Tabelle 2. $NaHCO_3 + KCl$-Lösungen bei 18° C.
Ionale Konzentration $= 10^{-1}$ Mol/Liter.

$NaHCO_3$-Konzentration Mol/Liter	Chinhydronelektrode: Millivolt gegen Veibel-Lösung	Chinhydronelektrode: p_H	p_H mit H_2-Elektrode (Colorimeter)
$5 \cdot 10^{-5}$	108	3·95	3·95
10^{-4}	112	4·02	4·00
$5 \cdot 10^{-4}$	135	4·42	4·42
10^{-3}	151	4·70	4·71
$5 \cdot 10^{-3}$	191	5·39	5·41
10^{-2}	208·5	5·69	5·67
10^{-1}	265·5	6·68	6·69

Es ist einleuchtend, dass die Methoden unter gleichen Bedingungen vollkommen übereinstimmende Werte geben.

Um die Debye-Hückelsche Theorie anwenden zu können, müssen wir mit sehr kleinen ionalen Konzentrationen ($\lessapprox 10^{-3}$ Mol/Liter) arbeiten. Da nun aber die Bezugslösung (Veibelsche Lösung) eine hohe ionale Konzentration hat, so kann das Flüssigkeitspotential sehr

[1]) Kolthoff, J. M., Säure—Basen-Indikatoren. Berlin 1932. S. 269 und 338.

ins Gewicht fallen, und der Salzfehler der colorimetrischen Messungen wird bei den grossen Konzentrationsunterschieden der zu vergleichenden Lösungen grosse Schwierigkeiten bieten.

Wir haben das Flüssigkeitspotential mit Hilfe des Strömungskontaktes nach LAMB und LARSSON[1]) vermeiden wollen, aber die übliche diesbezügliche Anordnung scheint nicht zuverlässig zu sein, weil die strömenden Flüssigkeiten in dem Berührungsloche sich nicht nur berührten, sondern auch zum Teil mischten. Aus diesem Grund haben wir das Flüssigkeitspotential durch Dazwischenschalten der gesättigten *KCl*-Lösung teilweise beseitigt und dann nach HENDERSON[2]) noch eine Korrektur rechnerisch angebracht. — (Sicherheitshalber haben wir die erhaltenen Werte nachträglich mit Hilfe der Glaselektrode kontrolliert, wobei eine vollständige Bestätigung der erhaltenen Werte festgestellt wurde.)

Bei den colorimetrischen Messungen haben wir den Salzfehler mit Hilfe der DEBYE-HÜCKELschen Theorie berechnet[3]). Diese Berechnung kann allerdings nicht sehr sicher sein, aber der gewonnene Wert mit den vorhin gewonnenen potentiometrischen p_H-Werten gibt mit grosser Sicherheit die Grenzen, zwischen denen die p_H-Werte überhaupt schwanken können. An und für sich ist der potentiometrische Wert der zuverlässigste.

Es wurde jetzt bei 18° C 99·1 %ige Kohlensäure durch die Bicarbonatlösungen von verschiedenen Konzentrationen (ohne *KCl*-Zusatz) bis zur Sättigung geleitet und der p_H potentiometrisch und colorimetrisch bestimmt. — Es hat sich folgendes ergeben:

Tabelle 3

$NaHCO_3$-Konzentration Mol/Liter	Barometer	Chinh. | VEIBEL-Bicarb. | Chinh.			p_H Colorimeter
		Millivolt		p_H	
		Gemessen EMK	Korrigiert EMK		
$5 \cdot 10^{-5}$	765·5	111·5	112·2	4·02	4·02
10^{-4}	765·0	116·5	117·2	4·11	4·11
$5 \cdot 10^{-4}$	768·0	142·5	143·2	4·56	4·57
10^{-3}	764·0	159·5	160·1	4·855	4·87
$5 \cdot 10^{-3}$	758	198·5	198·8	5·53	5·54
10^{-2}	758·0	212·0	212·5	5·77	5·78
10^{-1}	761·0	265·5	265·5	6·68	6·69

[1]) LAMB, A. B. und LARSSON, A. T., J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 229. Zitiert nach: OSTWALD-LUTHER, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. Leipzig 1931. S. 580. [2]) Zitiert nach: FAJANS-SCHWARTZ, Elektrochemie II. 1933. Beitrag DRUCKER, S. 51. [3]) KOLTHOFF, I. M., loc. cit.

Die recht gute Übereinstimmung zwischen den potentiometrisch und „colorimetrisch" gewonnenen p_H-Werten zeigt, dass in den Messergebnissen keine grossen Fehler vorkommen können.

Um nun den K_s-Wert aus diesen Versuchen (Tabelle 3) zu ermitteln, bedienen wir uns einer von KAUKO[1]) abgeleiteten Formel:

$$\log K_s = -\log P + \log \overline{H}^+ + \log(s + \overline{H}^+ - \overline{OH}^-) + \log f_3 + \log K_0.$$

$\overline{H}^+$ und $\overline{OH}^+$ sind die Konzentrationen der entsprechenden Ionen;

$\overline{\overline{H}}^+$ ist die Aktivität der H-Ionen;

s ist die Carbonatalkalinität der Lösung und wird durch folgende Gleichung definiert:

$$s + \overline{H}^+ = \overline{OH}^- + \overline{HCO_3^-} + 2\overline{CO_3^-}.$$

P ist der CO_2-Druck der Bicarbonatlösung.

$K_0 = P/\overline{CO_2}_L$, wenn $\overline{CO_2}_L$ die Aktivität der CO_2-Moleküle der Lösung bedeutet. f_3 ist der Aktivitätskoeffizient der HCO_3-Ionen.

In unserem Falle wird s durch Na-Ionenkonzentration wiedergegeben, K_0 ermittelt sich aus den experimentellen Werten von BOHR[2]) und f_3 wird nach der Theorie von DEBYE-HÜCKEL[3]) berechnet, wobei für den Ionenradius der Wert 10^{-8} eingesetzt wurde. Zur Kontrolle haben wir den K_s-Wert auch bei den Konzentrationen $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-2} und 10^{-1} ermittelt, wobei wir f_3 nach WARBURG für Na-Ionenlösungen mit Hilfe der Gleichung $-\log f_3 = 0{\cdot}46\sqrt[3]{c}$ berechneten. So erhielten wir:

Tabelle 4.

s	p_H	$-\log(s+a_1)$	$-\log f_3$[4])	$-\log P$	$k_s \cdot 10^{+7}$	
$5 \cdot 10^{-5}$	4·02	3·835	0·006	0·006	3·35	Mittelwert: 3·34[5])
10^{-4}	4·11	3·75	0·007	0·006	3·30	
$5 \cdot 10^{-4}$	4·56	3·28	0·012	0·004	3·40	
10^{-3}	4·855	2·995	0·016	0·007	3·32	
$5 \cdot 10^{-3}$	5·53	2·30	0·079	0·007	3·03	
10^{-2}	5·77	2·00	0·099	0·010	3·32	
10^{-1}	6·68	1·00	0·214	0·009	3·20	

[1]) KAUKO, Y., Das Berechnen des p_H der mit Calciumcarbonat gesättigten Lösung. J. sci. agric. Soc. Finland **5** (1933) 154. [2]) BOHR, CHR., Definition und Methode zur Bestimmung der Invasions- und Evasionskoeffizienten bei der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten. Ann. Physik **68** (1899) 500. Neue Folge. Zitiert nach: BUCH, K., HARVEY, H. W., WATTENBERG, H. und GRIPENBERG, S., Über das Kohlensäuresystem in Meereswasser. Rapports et procès-verbaux des réunions, Bd. 79. 1932. S. 62. [3]) Zitiert nach: CLARK, W. M., loc. cit. [4]) WARBURG, E. J., loc. cit. [5]) Der p_H-Wert 2·08 der VEIBELschen Lösung bezieht sich auf 25° C, bei 18° C dürfte dieser Wert 2·09 sein und der Mittelwert von K_s würde den Wert $3{\cdot}26 \cdot 10^{-7}$ erhalten. Siehe KAUKO, Y., J. sci. agric. Soc. Finland **5** (1933) 149.

In den wenig gepufferten Lösungen bekommt man durch Potentialmessungen bekanntlich für K_s unsichere Werte. Wir haben aber von den Bemühungen genauere Werte zu erreichen Abstand genommen, weil das Extrapolieren auf die unendliche Verdünnung doch unsicher ist. Der gewonnene Wert steht $3{\cdot}12 \cdot 10^{-7}$ näher als dem Werte $4{\cdot}05 \cdot 10^{-7}$ von MacInnes.

Wenn wir der Grundgleichung folgende Form geben:

$$\log K_s = \log \overline{\overline{H}}^{+}(s+a_1)/P + \log K_0 + \log f_3,$$

so können wir aus den Werten der Tabelle 2 auch K_s berechnen, falls für f_3 der Wert in KCl-Lösungen nach Güntelberg und Schiödt[1]) $-\log f_3 = 0{\cdot}222$ und wenn wegen der veränderten Löslichkeit der Kohlensäure in salzhaltigem Wasser für K_0 der Wert

$$\log K_0 = 1{\cdot}39 \text{ falls } \mu = 10^{-1}$$

eingesetzt wird.

Aus den Versuchsdaten haben wir den Ausdruck $\log \overline{\overline{H}}^{+}(s+a_1)/P$ berechnet unter der Berücksichtigung des Umstandes, dass $\overline{H}^{+} = \overline{\overline{H}}^{+}/f_{H^+}$ und nach Bjerrum-Unmack[2])

$$-\log f_{H^+} = 0{\cdot}196 \sqrt[3]{10^{-1}} - 0{\cdot}166 \cdot 10^{-1} - 0{\cdot}003$$

ist. Die Werte haben wir in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 5.

s	p_H	$\log \frac{\overline{H}^{+}(s+a_1)}{P}$
$5 \cdot 10^{-5}$	3·95	−7·68
10^{-4}	4·02	−7·688
$5 \cdot 10^{-4}$	4·42	−7·675
10^{-3}	4·70	−7·675
$5 \cdot 10^{-3}$	5·39	−7·68
10^{-2}	5·69	−7·685
10^{-1}	6·68	−7·67
	Mittelwert:	−7·68

Da $-\log f_3 = 0{\cdot}222$ und $\log K_0 = 1{\cdot}39$ ist, so erhalten wir:

$$K_s = 3{\cdot}08 \cdot 10^{-7}.$$

[1]) Güntelberg, E. und Schiödt, E., Z. physik. Chem. **135** (1932) 393, 443.

[2]) Bjerrum, N. und Unmack, A., Kongl. Danske Vidensk. Meddelelser **9** (1929) 1. Zitiert nach: Kolthoff, I. M., Säure—Basen-Indikatoren. S. 73.

Da nun der f_3-Wert von GÜNTELBERG und SCHIÖDT unter der Annahme, dass $K_s = 3{\cdot}12 \cdot 10^{-7}$ ist, ermittelt worden ist, so beweist die Tabelle 5 nur, dass unsere Messungen mit denjenigen der genannten Autoren übereinstimmen. Die drei letzten Werte der Tabelle 4, die nach Angaben von WARBURG (für *NaCl*-Salzlösungen) berechnet wurden, zeigen, dass unsere Messungen auch mit denjenigen von WARBURG in Einklang stehen.

Abgesehen also von MICHAELIS und RONA und späterhin von MACINNES und BELCHER haben die sämtlichen Forscher den Wert $3{\cdot}12 \cdot 10^{-7}$ bestätigt. Der abweichende Wert von MACINNES und BELCHER hat uns zur folgenden Überlegung Veranlassung gegeben.

MACINNES und BELCHER messen die Kette:

$$Ag \mid Ag_{\mathrm{I}}^{+} H_{\mathrm{I}}^{+} \mid H_{\mathrm{II}}^{+} Ag_{\mathrm{II}}^{+} \mid Ag,$$

wo H_{I}^{+} die H-Ionenkonzentration der Bicarbonatlösung ist. Sie stellen folgenden Ausdruck auf:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F}\left[\ln \frac{\overline{Cl^-}}{\overline{HCO_3^-}} + \ln \overline{CO}_{2\,\mathrm{Lösung}} + \ln K_s \frac{f_{Cl^-}}{f_{\overline{HCO_3^-}}}\right].$$

Die Versuchsbedingungen werden nun so gewählt, dass $\overline{Cl^+} = \overline{HCO_3^-}$ und $\overline{CO}_{2L}$ bekannt wird. So wird dann $\ln K_s (f_{Cl^-}/f_{CHO_3^-})$ experimentell mit Hilfe der Potentialmessungen ermittelt und auf die unendliche Verdünnung extrapoliert. Es wird allerdings festgestellt, dass der Wert dieses Ausdruckes von der Konzentration sehr wenig abhängig ist.

Die Bedingung $\overline{Cl^-} = \overline{HCO_3^-}$ soll so erfüllt werden, dass die Chlorid- und Bicarbonatkonzentrationen gleich genommen werden. Dieses würde als Voraussetzung haben, dass $\overline{HCO_3^-} = s$ (Alkalinität) ist.

In der Tat haben wir aber $\overline{HCO_3^-} = s + H^+$, so dass in den verdünnten Bicarbonatlösungen unbedingt die H-Ionenkonzentration berücksichtigt werden muss, wie die Verfasser auch tun.

MACINNES und BELCHER bestimmen folglich statt $\ln K_s \cdot f_{Cl^-}/f_{HCO_3^-}$ den Ausdruck $\ln K_s \cdot \frac{f_{Cl^-}}{f_{HCO_3^-}} \cdot \frac{\overline{Cl^-}}{\overline{HCO_3^-}}$. Und wenn wir schreiben

$$K_s' = K_s \cdot \frac{f_{Cl^-} \cdot \overline{Cl^-}}{f_{HCO_3^-} \cdot \overline{HCO_3^-}},$$

so erhalten wir: $K_s = K_s' \cdot \frac{f_{HCO_3^-}}{f_{Cl^-}} \cdot \frac{\overline{HCO_3^-}}{\overline{Cl^-}}$.

Bei der ionalen Konzentration $2 \cdot 10^{-2}$ können wir wirklich noch schreiben:

$\overline{HCO_3^-} = \overline{Cl^-}$ und nach WARBURG, loc. cit. $-\log f_{\overline{HCO_3^-}} = 0{\cdot}46 \sqrt[3]{c} = 0{\cdot}125$

oder $f_{\overline{HCO_3^-}} = 0{\cdot}75$.

Nach SCATCHARD[1]) haben wir $f_{\overline{Cl^-}} = 0{\cdot}865$ und somit $K_s = K'_s \frac{0{\cdot}75}{0{\cdot}865}$.

Wenn $K'_s = 4{\cdot}50 \cdot 10^{-7}$ bei 25° C ist, so erhalten wir

$$K_s = 3{\cdot}90 \cdot 10^{-7}$$

bei 25° C.

Die Messungen von WARBURG führten allerdings zu dem KENDALLschen Wert der ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure, so dass in dem f_3-Werte nach WARBURG bereits der KENDALLsche Wert der Konstante enthalten ist. Die trotzdem vorhandene Differenz dürfte zum Teil darauf zurückzuführen sein, dass MACINNES und BELCHER etwas niedrigere Löslichkeiten der Kohlensäure anwenden als die älteren Verfasser. Aus dieser Berechnung geht aber dennoch hervor, dass der hohe K_s-Wert von MACINNES und BELCHER nicht auf die Verschiedenheit der experimentellen Ergebnisse sondern auf diejenige der Extrapolation auf unendliche Verdünnung zurückzuführen ist.

In der Arbeit von MACINNES und BELCHER hat $\log K'_s$ einen geradlinigen Verlauf, wenn auf die eine Achse $\log K'_s$ und auf die andere die ionale Konzentration aufgetragen wird. In sehr verdünnten Lösungen wird die Funktion $\log K'_s$ keinen geradlinigen Verlauf haben, weil bei der Verdünnung $\overline{Cl^-}$ sich 0 nähert, aber $\overline{HCO_3^-}$ von 0 verschieden ist, weil ja der Kohlensäuredruck unter allen Umständen gleich 1 Atm. ist.

Die geradlinige Extrapolation auf die unendliche Verdünnung wird folglich auf Grund der Messungen bei grösseren Konzentrationen falsche Werte ergeben. Die Methode kann bloss so zur Ermittelung von K_s verwertet werden, wenn ausser K'_s auch $f_{\overline{HCO_3^-}}$, $f_{\overline{Cl^-}}$ $\overline{HCO_3^-}$ und $\overline{Cl^-}$ bekannt sind. Bei grösseren Konzentrationen sind die zwei ersten und in verdünnten Lösungen die zwei letzten massgebend.

Die f-Werte sind allerdings, besonders bei grösseren Konzentrationen der Lösungen, viel zu unsicher, um zur Ermittelung der zuver-

---

[1]) SCATCHARD, G., J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 651. Zitiert nach: KOLTHOFF, I. M., Säure—Basen-Indikatoren. S. 87.

lässigen K_s-Werte angewandt werden zu können, und in den sehr verdünnten Lösungen ist wiederum die Ermittelung von $\overline{HCO_3^-}$ nicht sehr leicht. Diese Methode von MacInnes und Belcher würde sich dagegen möglicherweise zur Prüfung der f-Werte unter der Annahme, dass der K_s-Wert auf Grund der früheren Bestimmungen bekannt ist, eignen.

Die potentiometrische Methode eignet sich überhaupt nicht gut zur Ermittlung der ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure, wie unter anderem Kauko[1]) auseinandergesetzt hat. Es werden zuverlässigere Werte durch Leitfähigkeitsmessungen erreicht.

[1]) Kauko, Y., Ann. Acad. Sci. fenn. (A) **41**, Nr. 9.

Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in einigen Dreistoffsystemen organischer Komponenten.

(I. Mitteilung.)

Von

Konstanty Hrynakowsky und Marja Szmyt.

(Eingegangen am 3. 4. 35.)

(Mit 13 Figuren im Text.)

Es wurden die Gleichgewichtsverhältnisse fest-flüssig folgender Dreistoffsysteme untersucht:

I. Resorcin—Hydrochinon—Acetanilid.
II. Resorcin—Harnstoff—Benzoesäure.
III. Acetanilid—Salicylsäure—Antipyrin.

Die Bestimmung ihrer eutektischen Punkte erfolgte nach Zusammenstellung der Ergebnisse von Schnittdiagrammen.

I. Resorcin—Hydrochinon—Acetanilid. Eutektikum der Zusammensetzung 42·5 Gewichtsproz. Resorcin, 8·0 Gewichtsproz. Hydrochinon, 49·5 Gewichtsproz. Acetanilid. Smp. 17·5°.

II. Resorcin—Harnstoff—Benzoesäure. Eutektikum mit 45·5 Gewichtsproz. Benzoesäure, 23·0 Gewichtsproz. Resorcin und 31·5 Gewichtsproz. Harnstoff. Smp. 67·4°. II. Eutektikum mit 35·5 Gewichtsproz. Benzoesäure, 8·7 Gewichtsproz. Harnstoff, 55·8 Gewichtsproz. Resorcin. Smp. 68·8°.

III. Acetanilid—Salicylsäure—Antipyrin. I. Eutektikum mit 28·5 Gewichtsproz. Antipyrin, 32·5 Gewichtsproz. Acetanilid und 39·0 Gewichtsproz. Salicylsäure und dem Smp. 54·2°. II. Eutektikum mit 49·5 Gewichtsproz. Antipyrin, 37·0 Gewichtsproz. Acetanilid, 13·5 Gewichtsproz. Salicylsäure und dem Smp. 45·5°.

In der vorliegenden Arbeit werden die Gleichgewichtsverhältnisse fest—füssig in einigen Dreistoffsystemen besprochen, zu deren Untersuchung die thermische Analyse angewandt wurde. Es handelt sich um folgende Systeme:

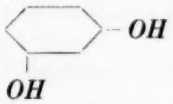
I. Resorcin—Hydrochinon—Acetanilid.
II. Resorcin—Harnstoff—Benzoesäure.
III. Acetanilid—Salicylsäure—Antipyrin.

Durch die Konzentrationsdreiecke der Systeme wurde eine Reihe von Schnitten ausgeführt und ihre Erstarrungspunktsdiagramme untersucht. Durch Übertragung der Ergebnisse dieser Schnittdiagramme in das Konzentrationsdreieck[1]) erfolgte sodann die Be-

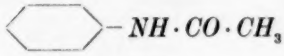
[1]) Hrynakowski, K., Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 99 bis 118.

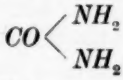
stimmung der Eutektika. Aie Anzahl der untersuchten Schnitte betrug gewöhnlich 10 bis 18 und hing vom Grade der Kompliziertheit des Kristallisationsganges sowie von der Neigung der Schmelzen zu Unterkühlung ab. In der vorliegenden Arbeit werden nur 2 bis 3 Schnittdiagramme für jedes Dreistoffsystem angegeben, deren Ergebnisse jedoch durch weitere Diagramme unterstützt wurden.

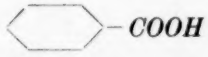
Die Reinheit der Komponenten wurde durch Ermittlung ihres Schmelzpunktes geprüft. Zu den Untersuchungen wurden folgende Substanzen benutzt:

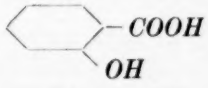
Resorcin  Schmelzpunkt 111·0°,

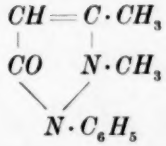
Hydrochinon Schmelzpunkt 170·5°,

Acetanilid  Schmelzpunkt 114·8°,

Harnstoff  Schmelzpunkt 131·8°,

Benzoesäure  Schmelzpunkt 121·0°,

Salicylsäure  Schmelzpunkt 156·6°,

Antipyrin (1-Phenyl-2, 3-dimethyl-pyrazolon)  Schmelzpunkt 112·8°.

I. Resorcin—Hydrochinon—Acetanilid.

Das Zweistoffsystem Resorcin—Hydrochinon weist ein Eutektikum mit 77·0 Gewichtsproz. Resorcin und der Temperatur 92·0° auf[1]), das System Resorcin—Acetanilid eines mit 50 Gewichtsproz. Resorcin und der Temperatur 35·0°[1]) und das System Acetanilid—Hydrochinon eines mit 34·5 Gewichtsproz. Hydrochinon und 77·0°[2]).

Der Kristallisationsgang des Dreistoffsystems wird an zwei Schnittdiagrammen besprochen (Fig. 1).

[1]) Hrynakowski, K. und Adamanis, F., Roczn. Chemji **14** (1934) 192.
[2]) Hrynakowski, K. und Adamanis, F., Roczn. Chemji **13** (1933) 450.

Fig. 2 ist das Diagramm eines Schnittes mit konstantem 5 Gewichtsproz. Hydrochinon, also parallel zur Dreiecksseite Acetanilid–Resorcin ausgeführt[1]) (siehe Fig. 1, Schnitt I).

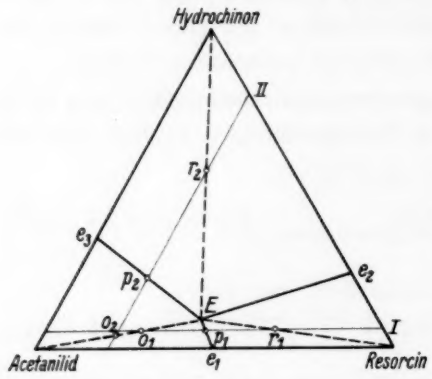


Fig. 1.

Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus zwei Ästen, deren Schnittpunkt p_1 der Konzentration 46·5 Gewichtsproz. Resorcin und der Temperatur 21·8° entspricht. Aus Schmelzen des Konzentrationsgebietes von 0 bis 46·5 Gewichtsproz. Resorcin erfolgt längs der Kurve der primären Kristallisation $m_1 p_1$ (während der I. Haltepunkte der Temperatur in den Erstarrungskurven) die Ausscheidung von reinem Acetanilid; aus Schmelzen mit mehr als 46·5 Gewichtsproz. Resorcin, längs $p_1 n_1$ kristallisiert primär Resorcin.

Die eutektische Gerade verläuft in der Temperatur 17·5°. Die eutektische Temperatur war schwer zu erfassen, da die Schmelzen

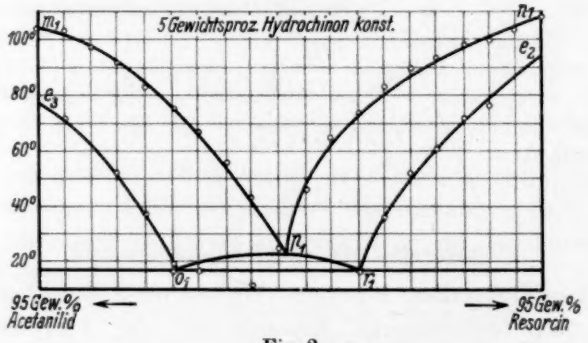


Fig. 2.

sehr häufig unterkühlten. Im Konzentrationsintervall von 45 bis 55 Gewichtsproz. Resorcin trat die vollständige Erstarrung der Schmelzen erst einige Grad unter Null (bis −10°) auf; durch Reiben und Impfen gelang es nur in einigen Schmelzen die eigentliche eutektische Temperatur zu erfassen.

[1]) Mitarbeit von Herrn Janusz Skarżyński.

Die Kurve, welche die II. Haltepunkte der Temperatur in den Erstarrungskurven miteinander verbindet, schneidet die eutektische Gerade in zwei Punkten o_1 und r_1. Punkt o_1 entspricht der Konzentration 26·0 Gewichtsproz. Resorcin; längs $e_3 o_1$ kristallisiert aus den flüssigen Restschmelzen die eutektische Mischung Hydrochinon—Acetanilid. Punkt r_1 entspricht der Konzentration 60·0 Gewichtsproz. Resorcin. Im Konzentrationsgebiet von 26·0 bis 60·0 Gewichtsproz. Resorcin kristallisiert sekundär die binäre eutektische Mischung Acetanilid—Resorcin. Aus Schmelzen mit mehr als 60·0 Gewichtsproz. Resorcin kristallisiert sekundär die eutektische Mischung Resorcin—Hydrochinon.

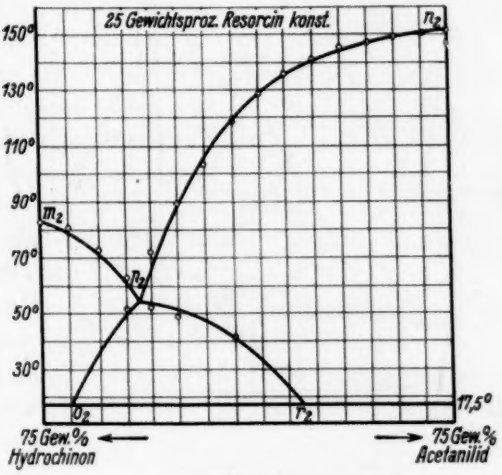


Fig. 3.

In allen Schmelzen dieses Schnittes trat sehr häufig Unterkühlung auf. Die flüssigen Schmelzen färbten sich rosabraun; bei öfterem Wiederholen der thermischen Analyse einer Schmelze vertiefte sich ihre Färbung.

Fig. 3 ist das Schnittdiagramm einer Serie von Schmelzen mit konstantem 25 Gewichtsproz. Resorcin[1]). Der Schnitt wurde parallel zur Dreiecksseite Hydrochinon—Acetanilid ausgeführt (siehe Fig. 1, Schnitt II).

Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus zwei Ästen, deren Schnittpunkt p_2 der Konzentration 18·0 Gewichtsproz. Acetanilid und der Temperatur 53·4° entspricht. Längs des Astes $m_2 p_2$

[1]) Mitarbeit von Frl. Marja Rudzka.

befinden sich Kristalle von Hydrochinon im Gleichgewicht mit der flüssigen Schmelze — längs $p_2 n_2$ —, Kristalle von Acetanilid. Trotz Reiben und Impfen gelang es nur in einigen Schmelzen deutlich die II. Haltepunkte der Temperatur in den Erstarrungskurven zu erfassen; ein III. Haltepunkt wurde nur in der ersten Schmelze dieses Schnittes erfasst.

Die Kurve der sekundären Kristallisation schneidet die eutektische Gerade in Punkt o_2 mit 5 Gewichtsproz. Acetanilid und in Punkt r_2 mit 47·5 Gewichtsproz. Acetanilid. Längs $o_2 p_2 r_2$ befindet

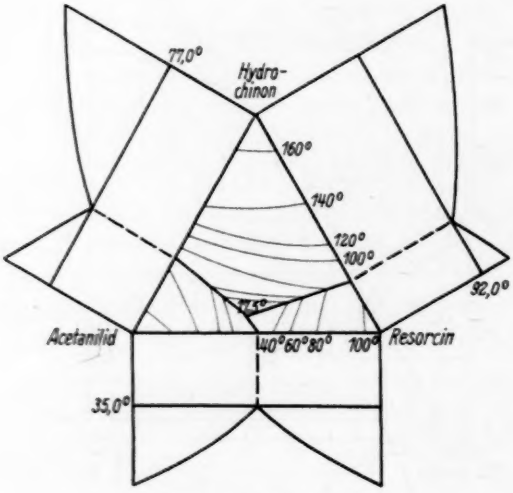


Fig. 4.

sich die binäre eutektische Mischung Hydrochinon—Acetanilid im Gleichgewicht mit der flüssigen Restschmelze.

Durch Übertragung der Ergebnisse der untersuchten Schnittdiagramme in das Konzentrationsdreieck wurde der eutektische Punkt des Dreistoffsystems bestimmt. Seine Zusammensetzung beträgt danach: 8·0 Gewichtsproz. Hydrochinon, 42·5 Gewichtsproz. Resorcin und 49·5 Gewichtsproz. Acetanilid. Die eutektische Temperatur ist 17·5°.

Fig. 4 stellt das vollständig bearbeitete Konzentrationsdiagramm dieses Systems dar. Schmelzen gleicher Kristallisationstemperatur sind durch Isothermen miteinander verbunden.

II. Resorcin—Harnstoff—Benzoesäure.

Im Zweistoffsystem Resorcin—Harnstoff tritt eine Additionsverbindung der Zusammensetzung 1 Mol Resorcin:1 Mol Harnstoff auf, mit offenem Maximum und der Schmelztemperatur 104·0° [1]). Das Zweistoffsystem weist also zwei Eutektika auf: 1. mit 47·0 Gewichtsproz. Resorcin und 87·0°; 2. mit 84·5 Gewichtsproz. Resorcin und 85·0°.

Das Zweistoffsystem Resorcin—Benzoesäure enthält ein Eutektikum mit 57·0 Gewichtsproz. Resorcin und 86·0° Schmelztemperatur [1]), das Zweistoffsystem Harnstoff—Benzoesäure eines mit 30·0 Gewichtsprozenten Harnstoff und der Schmelztemperatur 82·0° [2]).

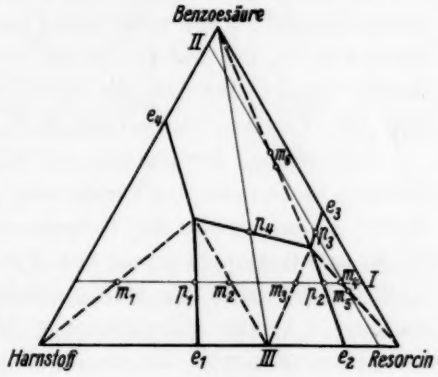


Fig. 5.

Fig. 5 stellt das Konzentrationsdreieck dieses Systems dar; die Geraden I, II und III entsprechen den Schnitten, deren Diagramme hier besprochen werden.

Fig. 6 ist das Diagramm einer Serie von Schmelzen mit konstanten 20 Gewichtsproz. Benzoesäure [3]). Die Kurve der primären Kristalli-

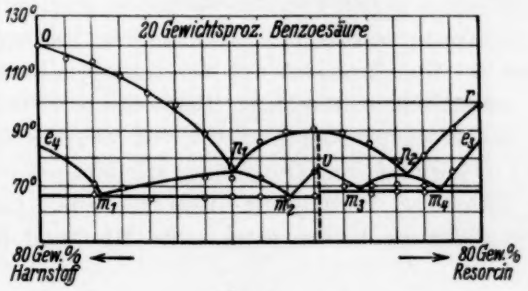


Fig. 6.

sation besteht aus drei Ästen, die sich in zwei Punkten p_1 und p_2 schneiden. Punkt p_1 entspricht der Konzentration 35·5 Gewichtsproz.

[1]) Hrynakowski, K. und Adamanis, F., Roczn. Chemji 14 (1934) 190, 191. [2]) Hrynakowski, K. und Adamanis, F., noch nicht veröffentlicht. [3]) Mitarbeit von Frl. Halina Wolska.

Resorcin und der Temperatur 75·5°, Punkt p_2 entspricht 67·0 Gewichtsproz. Resorcin und 74·0°. Längs des Astes op_1 befinden sich Kristalle von Harnstoff im Gleichgewicht mit der flüssigen Schmelze; längs p_1p_2 kristallisiert primär die Verbindung Harnstoff + Resorcin; längs p_2r kristallisiert primär reines Resorcin.

Im Diagramm treten zwei eutektische Gerade auf, eine im Konzentrationsgebiet von 0 bis 51·5 Gewichtsproz. Resorcin mit der Temperatur 67·4°, die andere beginnt bei 51·5 Gewichtsproz. Resorcin (in diesem Punkte beträgt das Molverhältnis Harnstoff : Resorcin = 1 : 1) und ihre Temperatur beträgt 68·8°.

Die Kurve der sekundären Kristallisation schneidet die erste eutektische Gerade (der Temperatur 67·4°) in zwei Punkten m_1 und m_2. Punkt m_1 entspricht der Konzentration 11 Gewichtsproz. Resorcin; im Konzentrationsintervall von 0 bis 11 Gewichtsproz. Resorcin kristallisiert sekundär die binäre eutektische Mischung Harnstoff—Benzoesäure. Punkt m_2 entspricht 46 Gewichtsproz. Resorcin. Aus Schmelzen mit von 11 bis 46 Gewichtsproz Resorcin kristallisiert sekundär die binäre eutektische Mischung Harnstoff—Verbindung. Die Kurve der sekundären Kristallisation steigt von m_2 bis v zur Temperatur 78° — dies ist die eutektische Temperatur des Zweistoffsystems Benzoesäure—Verbindung (Harnstoff + Resorcin). Längs m_2v kristallisiert die eutektische Mischung Benzoesäure—Verbindung.

Die eutektische Gerade mit 68·8° wird von der Kurve der sekundären Kristallisation in den Punkten m_3 und m_4 geschnitten. Punkt m_3 entspricht der Konzentration 59·5 Gewichtsproz. Resorcin — längs vm_3 befinden sich im Gleichgewicht mit der flüssigen Restschmelze Kristalle der eutektischen Mischung Benzoesäure—Verbindung. Aus Schmelzen des Konzentrationsgebietes von 59·5 Gewichtsproz. Resorcin bis 74·0 Gewichtsproz. (Punkt m_4) scheidet sekundär die binäre eutektische Mischung Verbindung—Resorcin aus. Längs m_4e_3 kristallisiert sekundär die binäre eutektische Mischung Resorcin—Benzoesäure.

In Fig. 7 ist das Schnittdiagramm einer Serie mit konstanten 5 Gewichtsproz. Harnstoff dargestellt[1]).

Die Kurve des Beginnes der Kristallisation besteht aus zwei Ästen, die sich in Punkt p_3 schneiden. Punkt p_3 entspricht der Konzentration 37 Gewichtsproz. Benzoesäure und der Temperatur 81·8°.

[1]) Mitarbeit von Herrn Józef Lissowski.

Aus Schmelzen mit 0 bis 37 Gewichtsproz. Benzoesäure scheiden längs sp_3 primär Kristalle von Resorcin aus; aus Schmelzen mit mehr als 37 Gewichtsproz. Benzoesäure kristallisiert längs p_3t primär Benzoesäure. Die eutektische Gerade verläuft bei der Temperatur 68·8°.

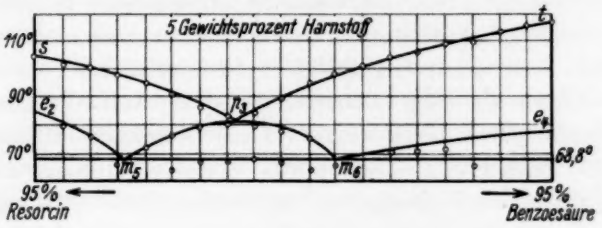


Fig. 7.

Die Kurve der sekundären Kristallisation schneidet die eutektische Gerade in Punkt m_5 der Konzentration 16·5 Gewichtsproz. Benzoesäure und in Punkt m_6 der Konzentration 60·5 Gewichtsproz. Benzoesäure. Längs e_2m_5 kristallisiert sekundär die binäre eutektische Mischung Verbindung (Harnstoff + Resorcin)—Resorcin. Im Konzentrationsgebiet von 16·5 bis 60·5 Gewichtsproz. Benzoesäure kristallisiert sekundär die binäre eutektische Mischung Resorcin—Benzoesäure. Längs m_6e_4 erfolgt die Ausscheidung der binären eutektischen Mischung Benzoesäure—Verbindung.

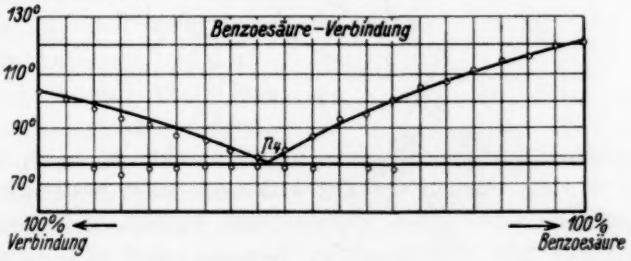


Fig. 8.

Fig. 8 ist das Diagramm eines Schnittes[1]) (siehe Schnitt III, Fig. 5), in dem das Verhältnis von Harnstoff:Resorcin = 1:1 beträgt; es handelt sich hier also eigentlich um ein Zweistoffsystem von Benzoesäure und der Verbindung. Die Erstarrungskurven der Schmelzen dieser Serie wiesen auch nur zwei Haltepunkte der Temperatur auf.

[1]) Mitarbeit von Frl. Halina Mroczkowska.

Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus zwei Ästen, deren Schnittpunkt p_4 der Konzentration 42 Gewichtsproz. und der Temperatur 77·8° entspricht. Es ist dies der eutektische Punkt des Zweistoffsystems. Aus den Schmelzen des Konzentrationsgebietes von 0 bis 42 Gewichtsproz. Benzoesäure kristallisiert primär die Verbindung Harnstoff + Resorcin; aus Schmelzen mit mehr als 42 Gewichtsproz. Benzoesäure kristallisiert diese primär.

Das Dreistoffsystem Benzoesäure—Harnstoff—Verbindung zerfällt somit in zwei Teilsysteme: 1. Benzoesäure—Harnstoff—Verbindung; 2. Verbindung—Benzoesäure—Resorcin, mit je einem Eutektikum. Durch Übertragung der Ergebnisse der Schnittdiagramme in

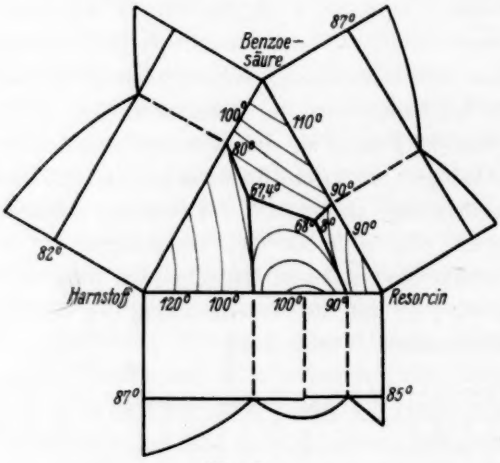


Fig. 9.

das Konzentrationsdreieck (siehe Fig. 5, Punkte p_1, p_2, p_3, p_4, m_1, m_2, m_3, m_4, m_5, m_6) wurden die Eutektika wie folgt bestimmt: Die Zusammensetzung des ersten Eutektikums beträgt 45·5 Gewichtsproz. Benzoesäure, 23·0 Gewichtsproz. Resorcin und 31·5 Gewichtsproz. Harnstoff — seine Schmelztemperatur ist bei 67·4. Das zweite Eutektikum enthält 35·5 Gewichtsproz. Benzoesäure, 8·7 Gewichtsproz. Harnstoff und 55·8 Gewichtsproz. Resorcin — seine Schmelztemperatur beträgt 68·8°.

Die Schmelzen dieses Dreistoffsystems hatten eine blaue Farbe, die wohl von der Anwesenheit der Verbindung Harnstoff + Resorcin herrührte, denn mit zunehmender Konzentration dieser Verbindung in den einzelnen Schmelzen vertiefte sich ihre blaue Färbung.

Die thermische Analyse der einzelnen Mischungen musste sehr vorsichtig ausgeführt werden, da die Benzoesäure bei schnellem Erhitzen sublimierte und sich dadurch die Zusammensetzung der Mischung veränderte. Es erwies sich als zweckmässig, die Substanzen in der Anordnung Harnstoff—Benzoesäure—Resorcin in das Reagensglas zu geben, dadurch wurden 1. die Schmelzpunkte der höher schmelzenden Komponenten erniedrigt und 2. die Benzoesäure durch die Resorcindecke zurückgehalten. Bei bereits einmal geschmolzenen Mischungen wurde bei vorsichtigem Erwärmen des ganzen Reagensglases im Thermostat keine Sublimation mehr beobachtet.

In Fig. 9 ist das vollständig bearbeitete Konzentrationsdreieck dieses Dreistoffsystems dargestellt; Schmelzen gleicher Temperatur des Beginnes der Kristallisation sind durch Isothermen miteinander verbunden.

III. Acetanilid—Salicylsäure—Antipyrin.

Das Zweistoffsystem Acetanilid—Salicylsäure enthält ein Eutektikum mit 36·5 Gewichtsproz. Salicylsäure und der Schmelztemperatur 79·0° [1]).

Im Zweistoffsystem Salicylsäure—Antipyrin tritt eine Additionsverbindung auf. Ihre Zusammensetzung beträgt 1 Mol Salicylsäure: 1 Mol Antipyrin — ihr Schmelzpunkt ist bei 91·0°. Das Zweistoffsystem enthält also zwei Eutektika: 1. mit 45·0 Gewichtsproz. Antipyrin und dem Smp. 75·0°, 2. mit 77·0 Gewichtsproz. Antipyrin und dem Smp. 75·5° [2]).

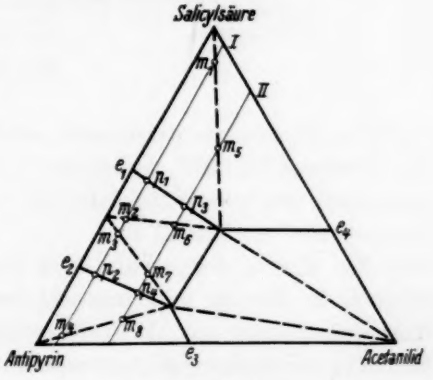


Fig. 10.

Das Zweistoffsystem Acetanilid—Antipyrin enthält ein Eutektikum mit 57·0 Gewichtsproz. Antipyrin und 58·5° [3]).

Fig. 10 stellt das Konzentrationsdreieck mit den eutektischen Punkten der Zweistoffsysteme sowie den in der vorliegenden Arbeit besprochenen Schnitten dar.

[1]) Mitarbeit von Frl. Janina Skubiówna. [2]) Kremann, R. und Haas, O., Mh. Chem. **40** (1918) 852. [3]) Hrynakowski, K. und Adamanis, F., Roczn. Chemji **13** (1933) 449.

Fig. 11 ist das Diagramm eines Schnittes[1]) (siehe Fig. 10, Schnitt I) mit konstantem 5 Gewichtsproz. Acetanilid.

Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus drei Ästen, die sich in zwei Punkten p_1 und p_2 schneiden. Punkt p_1 entspricht der Konzentration 42·5 Gewichtsproz. Antipyrin und der Temperatur 73·0°; Punkt p_2 der Konzentration 72·0 Gewichtsproz. Antipyrin und der Temperatur 74·0°. Ast $s_1 p_1$ ist die Kurve der primären Kristallisation reiner Salicylsäure, längs $p_1 p_2$ kristallisiert primär die Verbindung Antipyrin—Salicylsäure, $p_2 t_1$ ist die Kurve der primären Kristallisation von reinem Antipyrin.

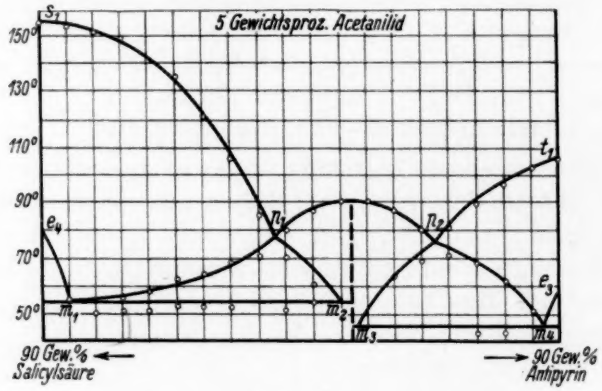


Fig. 11.

Das Diagramm weist zwei eutektische Gerade auf; die eine mit der Temperatur 54·2° reicht bis zur Konzentration 57 Gewichtsproz. Antipyrin, die zweite beginnt bei 57 Gewichtsproz. Antipyrin, ihre Temperatur beträgt 45·5°.

Die Kurve der sekundären Kristallisation schneidet die erste eutektische Gerade in Punkt m_1 der Konzentration 6 Gewichtsproz. Antipyrin; längs $e_4 m_1$ kristallisiert sekundär die binäre eutektische Mischung Salicylsäure—Acetanilid. Die Kurve der sekundären Kristallisation steigt von m_1 bis p_1 und fällt dann bis Punkt m_2, dem Schnittpunkt mit der eutektischen Geraden. Aus Schmelzen, die dem Konzentrationsgebiet von 6 bis 55·5 Gewichtsproz. Antipyrin (Punkt m_2) entsprechen, kristallisiert sekundär die binäre eutektische Mischung Salicylsäure—Verbindung (Antipyrin + Salicylsäure).

[1]) Mitarbeit von Herrn Dr. J. Tulecki.

Die zweite eutektische Gerade mit 45·5° wird von der Kurve der sekundären Kristallisation in zwei Punkten m_3 und m_4 geschnitten. Punkt m_3 entspricht der Konzentration 59·0 Gewichtsproz. Antipyrin; in den Erstarrungskurven der Schmelzen mit von 55·5 bis 59·0 Gewichtsproz. Antipyrin gelang es uns nicht, die Haltepunkte der sekundären Kristallisation zu erfassen. Aus den Schmelzen des Konzentrationsgebietes von 59·0 bis 93·0 Gewichtsproz. Antipyrin (Punkt m_4) kristallisiert sekundär die binäre eutektische Mischung Antipyrin—Verbindung.

In Fig. 12 ist das Diagramm eines Schnittes (siehe Fig. 10) mit konstantem 20 Gewichtsproz. Acetanilid dargestellt[1]).

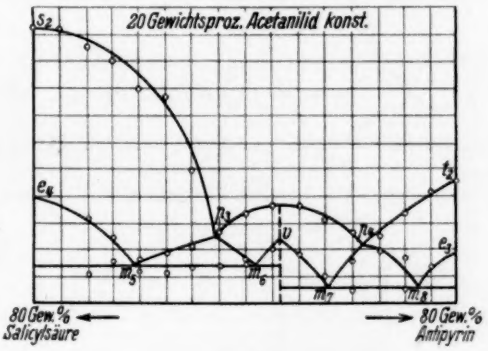


Fig. 12.

Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus drei Ästen, die sich in den Punkten p_3 und p_4 schneiden. Punkt p_3 entspricht der Konzentration 34·5 Gewichtsproz. Antipyrin und der Temperatur 65·0°.

Längs s_2p_3 erfolgt aus den flüssigen Schmelzen primär die Ausscheidung von Kristallen der Salicylsäure, p_3p_4 ist die Kurve der primären Kristallisation der Verbindung, längs p_4t_2 kristallisiert primär Antipyrin. Punkt p_4 entspricht der Konzentration 62·0 Gewichtsproz. Antipyrin und der Temperatur 61·8°.

Ebenso wie in dem oben besprochenen treten auch in diesem Schnittdiagramm zwei eutektische Gerade auf mit den Temperaturen: 54·2° im Konzentrationsgebiet von 0 bis 48·0 Gewichtsproz. Antipyrin, 45·5° bei mehr als 48·0 Gewichtsproz. Antipyrin.

[1]) Mitarbeit von Frl. Cz. Skibińska.

Die Kurve der sekundären Kristallisation schneidet die eutektische Gerade mit 54·2° in Punkt m_5 der Konzentration 18·0 Gewichtsproz. Antipyrin; aus Schmelzen mit bis 18·0 Gewichtsproz. Antipyrin kristallisiert sekundär die binäre eutektische Mischung Salicylsäure—Acetanilid. Der zweite Schnittpunkt der Kurve der sekundären Kristallisation mit der eutektischen Geraden (54·2°) ist Punkt m_6, der Konzentration 42·0 Gewichtsproz. Antipyrin. Aus Schmelzen mit von 18·0 bis 42·0 Gewichtsproz. Antipyrin kristallisiert sekundär die binäre eutektische Mischung Salicylsäure—Verbindung.

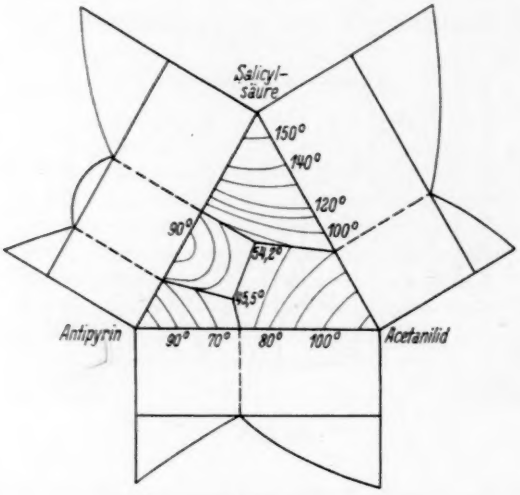


Fig. 13.

Die eutektische Gerade mit 45·5° wird von der Kurve der sekundären Kristallisation in zwei Punkten m_7 und m_8 geschnitten. Punkt m_7 entspricht der Konzentration 55·5 Gewichtsproz. Antipyrin; im Konzentrationsintervall von 42·0 bis 55·5 Gewichtsproz. Antipyrin, längs $m_6 e_v m_7$ befinden sich Kristalle der binären eutektischen Mischung Acetanilid—Verbindung im Gleichgewicht mit der flüssigen Restschmelze. Aus Schmelzen mit von 55·5 bis 73·0 Gewichtsproz. Antipyrin (m_8) kristallisiert sekundär die eutektische Mischung Verbindung—Antipyrin.

Wie aus den untersuchten Schnitten hervorgeht, enthält das Dreistoffsystem Acetanilid—Salicylsäure—Antipyrin zwei eutektische Punkte. Ihre Konzentration erhält man durch Übertragung der Er-

gebnisse der Schnittdiagramme (siehe Fig. 10) in das Konzentrationsdreieck. Sie beträgt für das Eutektikum der Temperatur 54·2°: 28·5 Gewichtsproz. Antipyrin, 32·5 Gewichtsproz. Acetanilid und 39·0 Gewichtsproz. Salicylsäure.

Die Zusammensetzung des Eutektikums der Temperatur 45·5° beträgt 49·5 Gewichtsproz. Antipyrin, 37·0 Gewichtsproz. Acetanilid und 13·5 Gewichtsproz. Salicylsäure.

Fig. 13 stellt das Konzentrationsdiagramm dieses Dreistoffsystems dar. Die Schmelzen gleicher Temperatur des Beginnes der Kristallisation sind durch Isothermen miteinander verbunden.

Die drei untersuchten Systeme weisen vollständige Mischbarkeit der Komponenten im flüssigen Zustande auf und bilden keine Mischkristalle.

Es sind somit Eutektoide, die zum ersten Haupttypus der bei uns eingeführten Klassifikation[1]) gehören.

[1]) Hrynakowski, K., Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 99 bis 118.

Poznań, Institut für pharmac. Chemie der Universität.

März 1935.

Bücherschau.

Finkelnburg, W., Mecke, R., Reinkober, O. und Teller, E., Molekül- und Kristallgitterspektren, in „Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik", Bd. 9, Abschn. II. Herausgeg. von A. Eucken und K. L. Wolf. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1934. 408 S. 198 Abb. im Text. Brosch. 34.— RM., geb. 36.— RM.

Spektroskopische Methoden sind ein derart wichtiges Hilfsmittel bei der Behandlung physikalisch-chemischer Probleme geworden, dass ihnen ein breiter Raum in einer Gesamtdarstellung dieser Wissenschaft gebührt. Während im I. Abschnitt des 9. Bandes die Grundlagen der Atomspektren betrachtet worden sind, finden in dem vorliegenden II. Abschnitt vorwiegend die Molekülspektren ihre Behandlung. Die Verschiedenartigkeit des Stoffes hat zu einer weitgehenden Aufteilung unter mehrere Autoren geführt, was bei einigem Verzicht auf Einheitlichkeit der Darstellung eine äusserst vollständige Behandlung ermöglichte.

Die Einteilung ist folgende:

A. Die langwelligen Spektren.

B. Bandenspektren im sichtbaren und ultravioletten Gebiet.

C. Die Struktur mehratomiger Moleküle auf Grund ihrer Spektren.

In §§ 1 bis 6 des ersten Hauptteiles werden die experimentellen Methoden der Untersuchung ultraroter Spektren behandelt. Reinkober gibt hier eine recht vollständige Darstellung der Methoden zur Erzeugung, Zerlegung und zum Nachweis der Strahlung. Anschliessend (§§ 7 bis 37) bringt Teller die theoretische Behandlung der Rotation und Schwingung zwei- und mehratomiger Moleküle. Die Darstellung, die in geschickter Weise klassische und wellenmechanische Theorie miteinander verbindet, ist übersichtlich und leicht lesbar. Zugleich ist aber eine Fülle interessanter Einzelheiten zusammengetragen, wie es wohl in keiner ähnlichen Darstellung der Fall sein dürfte. Das letzte Kapitel dieses Teiles (§§ 38 bis 47) ist ebenfalls von Teller verfasst und bringt die Theorie der Kristallgitterspektren.

Hauptteil B behandelt die Bandenspektren im sichtbaren und ultravioletten Gebiet, die wegen ihrer verhältnismässigen Kompliziertheit bisher nur für zweiatomige Moleküle aufschlussreich geworden, andererseits aber experimentell leichter zugänglich sind. Im ersten Kapitel (§§ 1 bis 10) beschreibt Finkelnburg die experimentelle Technik der Bandenspektroskopie, soweit diese sich von derjenigen der Atomspektroskopie unterscheidet, ferner die Methoden der empirischen Bandenanalyse. Im folgenden bringt er die Theorie der Molekülspektren (§§ 11 bis 46), ausgehend von den wellenmechanischen Modellen. Im dritten Kapitel (§§ 47 bis 60) gibt Mecke in gedrängter Darstellung die experimentellen Ergebnisse. In Tabellen werden für die einzelnen Moleküle die Daten der niedrigsten Elektronenzustände angegeben, im Begleittext finden sich Angaben über die wichtigsten Bandensysteme. Wie sich schon aus der Beschränkung auf die niedrigsten Elektronenzustände ergibt, ist die Auswahl des Materials weitgehend den Bedürfnissen des physikalischen Chemikers angepasst.

Der Teil C, ebenfalls von Mecke verfasst, ist speziell den mehratomigen Molekülen gewidmet. Der theoretische Teil überschneidet sich etwas mit dem Beitrag Tellers, bringt aber andererseits manches Neue. So finden wir hier eine ausführliche Darstellung der Rotationsstruktur des unsymmetrischen Kreisels. Für die Schwingungsberechnung mehratomiger Moleküle gibt der Verfasser ein Näherungs-

verfahren an, das bisher in der Literatur nicht vorlag. Recht wertvoll ist das über Ultrarot- und RAMAN-Spektren der einfacheren Moleküle zusammengetragene Material nebst den für deren Struktur daraus gezogenen Folgerungen.

Die Einteilung des Stoffes ist wohl nicht sehr zweckmässig gewählt, da sie, vor allem wegen der Sonderstellung der mehratomigen Moleküle, zu manchen Überschneidungen Anlass gibt. Der Wert des Bandes als Teil eines Handbuches wird dadurch jedoch in keiner Weise berührt. *Förster.*

Grossmann, E., Martin, H., Schmidt, H., Schwingungs- und Wellenlehre, Ultraschallwellen in Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 17, 1. Teil. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1934. 43.— RM., geb. 45.— RM.

Der erste Teil des vorliegenden Handbuches, die Schwingungslehre von H. MARTIN, Jena, beginnt mit der Kinematik der Schwingungen und geht dann zu einfachen quasielastischen und quasistationären elektrischen Schwingungen über, ein Kapitel, das mit einer Tabelle über die Analogie zwischen mechanischen und elektrischen Schwingungen richtunggebend für die weiteren Kapitel dieses Teiles wird. Hierin wird unter möglichster Herausarbeitung dieses Gesichtspunktes die Erzeugung von Schwingungen, Stabilitätsbedingungen, nichtharmonische, Koppel-, Ober- und Unterschwingungen behandelt. Die vielseitigen experimentellen und technischen Ergebnisse sind weitgehend berücksichtigt, übersichtlich gegliedert und dargestellt. — Der zweite, umfangreichere Teil über „Schwingungen kontinuierlicher Systeme und Wellenvorgänge" stammt aus der Feder des Cöthener Theoretikers H. SCHMIDT. Den Ausgangspunkt bildet hier im Gegensatz zum ersten Teil die theoretische Betrachtung. Unter Zugrundelegung des Begriffes des materiellen Kontinuums und der dafür geltenden Bewegungsgleichungen werden in dem einleitenden Kapitel mathematische Methoden im Hinblick auf ihre besondere Anwendbarkeit auf physikalisch-technische Schwingungsprobleme besprochen. Die drei folgenden Kapitel enthalten dann ihre Anwendungen auf bestimmte Beispiele räumlich ein- bis dreidimensionaler Probleme. Für den mathematisch geschulten Leser wird eine teilweise oder vollständige Durcharbeitung dieses Artikels bedeutenden Gewinn bringen, da einerseits die Exaktheit und Klarheit des *Vf* sowohl als Pädagoge wie als Autor bekannt ist, andererseits die Auswahl der besprochenen Beispiele eine so glückliche ist, dass auch der Fachmann auf diesem Gebiete Bereicherungen erfahren dürfte. — Der Band wird beschlossen mit dem Artikel von E. GROSSMANN, Jena, über Ultraakustik, der ersten ausführlicheren, zusammenfassenden Darstellung dieses Gebietes in deutscher Sprache. Es werden hierin zunächst Ultraschallgeber und -empfänger besprochen, eingehender dann die Schallausbreitung, die Schallgeschwindigkeit und -absorption, und schliesslich kurz auf die verschiedenen Wirkungen der Ultraschallstrahlung hingewiesen. Der Artikel enthält alles Wesentliche, was bis etwa zu Anfang 1934 über dieses Gebiet gearbeitet worden ist, besonders tritt darin hervor die sehr sorgfältig bearbeitete Theorie der Dispersion und Absorption in mehratomigen Gasen. Sie ist erst in jüngster Zeit entstanden und bildet heute eines der interessantesten, noch keineswegs vollständig gelösten Probleme der physikalischen Chemie. Dieses wie auch die übrigen Kapitel sind klar und anregend geschrieben, so dass man die von Fachkreisen schon lange erwartete Darstellung auch dem Fernerstehenden zur orientierenden und einleitenden Lektüre vor dem Studium der Originalarbeiten empfehlen kann. *Rogowski.*

Zimmer, E., Umsturz im Weltbild der Physik. Mit einem Geleitwort von Geh. Rat Max Planck. 2. Aufl. München: Knorr & Hirth. 264 S., 58 Abb. im Text. Geh. 4.50 RM., Leinen 5.70 RM.

Max Planck hat dem Buche ein Geleitwort mitgegeben, in dem ihm „jeder ernsthafte und geschickt angelegte Versuch, das Verständnis für die neuen Fortschritte in der Physik in weitere Kreise zu tragen, gerade in der heutigen Zeit höchst verdienstlich und jeder Unterstützung wert erscheint". Das Buch von Ernst Zimmer ist als ein durchaus gelungener Versuch in dieser Hinsicht zu werten.

Der Verfasser gibt eine Gesamtschau der Entwicklung der Quantentheorie, seit der Entdeckung des Wirkungsquantums bis zur modernen Quantenmechanik. Jede Phase dieser Entwicklung wird eingehend geschildert. Dabei werden die experimentellen Grundlagen ebenso gründlich diskutiert, wie die verschiedenen Stadien der Theorie. Im letzten Kapitel werden die erkenntnistheoretischen Folgerungen der Quantenmechanik besprochen.

Es ist erstaunlich, wie der Verfasser — häufig unter Benutzung anschaulicher Bilder, z. B. aus der Akustik — stets das Wesentliche zu sagen versteht, ohne mathematische Vorkenntnisse vorauszusetzen. Die Darstellungsweise ist lebendig und anregend, zugleich von wissenschaftlicher Klarheit; im besten Sinne populär, ohne oberflächlich zu sein. *Gert Molière.*

v. Antropoff, A., Experimentelle Einführung in die Chemie. 3. Aufl. Leipzig: Leopold Voss 1935. Brosch. RM. 2·70.

Das hier in dritter Auflage vorliegende Büchlein verfolgt den Zweck, dem Anfänger des Chemiestudiums eine Anleitung zum experimentellen Durcharbeiten des Stoffes zu geben, der in der einleitenden chemischen Vorlesung gebracht wird. Gedacht ist etwa, dass der Anfänger vor dem analytischen Praktikum ein Semester dieser Einführung widmet. Das Buch führt anhand abwechslungsreich ausgewählter Experimente von steigender Schwierigkeit durch das ganze periodische System. Durch laufend eingefügte Fragen und Aufgaben wird der Anfänger zu selbständiger Überlegung und zum Studium einschlägiger Lehrbücher angehalten. Besonders hervorzuheben ist die mit den Experimenten verbundene Anleitung zur Kritik gegenüber Beobachtungsfehlern und gegenüber der Genauigkeit quantitativer Bestimmungen. In seiner knappen Form setzt das Büchlein die Unterstützung durch den Dozenten und Assistenten voraus, gerade hierdurch kann aber ein Durcharbeiten des Stoffes besonders anregend wirken. Eine solche einsemestrige Einführung in die Chemie vor dem analytischen Praktikum wird für jeden Chemiker von Nutzen sein, und von besonderem Wert für Studierende des Lehrfaches der Technischen Physik u. ä., die nur eine abgekürzte Laboratoriumsausbildung erhalten.

Ulrich Hofmann.

Eingegangene Bücher.

Actualités Scientifiques et Industrielles.

Exposés de Chimie analytique. Publiés sous la direction de M. A. Jouniaux:

Nr. 167. Kahane, Ernest: L'action de l'acide perchlorique sur les matières organiques et ses applications à la chimie analytique. I. Généralités. 48 Seiten. 12.— Fr.

Nr. 168. Kahane, Ernest: L'action de l'acide perchlorique sur les matières organiques et ses applications à la chimie analytique. II. Applications. 124 Seiten. 16.— Fr.

Nr. 169. Kahane, Ernest: Remarques sur l'analyse indirecte. I. 46 Seiten. 12.— Fr.

Théories chimiques. Publiés sous la direction de M. G. Urbain:

Nr. 174. Malfitano, G. et Catoire, M.: Préface de G. Urbain: Les Grandeurs des Unités micellaires et leurs variations en raison géométrique. 59 Seiten. 15.— Fr.

Exposés d'Électrochimie appliquée. Publiés sous la direction de Ch. Marie:

Nr. 163. Jaquet, P.: Procédés électrochimiques de Protection des Métaux contre la Corrosion. 42 Seiten. 12.— Fr.

Nr. 178. Kayser, Fernand: Créatine et Créatinine. Chimie. Propriétés. Répartition dans le Monde vivant. Rapports avec la biochimie du muscle et du nerf. 90 Seiten. 15.— Fr.

Nr. 179. Kayser, Fernand: Métabolismes des Corps créatiniques. Variations au cours des états pathologiques. 82 Seiten. 15.— Fr.

Nr. 166. Thon, N.: L'Électrolyse et la polarisation électrolytique. 33 Seiten. 9.— Fr.
(Paris: Hermann & Cie. 1934, Éditeurs.)

Chemische Ingenieur-Technik. Herausgegeben von Ernst Berl. I. Band. XXIV und 874 Seiten mit 700 Textabbildungen und 1 Tafel. (Berlin: Julius Springer 1935.) Subskriptionspreis Lw. 96.— RM.

Colloidal Electrolytes. A general discussion held by the Faraday Society. 422 Seiten. (London und Edinburgh: Gurney and Jackson, Januar 1935.) 18 s. 6 d. net.

Comptes Rendus de L'Académie des Sciences de L'URSS. Tom IV — Vol. IV. 112 Seiten. (Leningrad: 11. Oktober 1934.)

Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie. Herausgegeben von Max Le Blanc. Band II. Beitrag 4. Zart, Arthur: Herstellung und Eigenschaften der Kunstseide und Stapelfaser. 346 Seiten mit 57 Figuren. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935.) Geh. 9.80 RM.

FARKAS, ADALBERT: Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen. XI und 215 Seiten. (Cambridge: University Press 1935.) 12/6 s. net.

HAHN, GEORG: Die homöopolare Bindung. Eine allgemein anwendbare Elektronentheorie der Valenz. VIII und 96 Seiten. (Frankfurt a. M.: Wilhelm Isensee 1934.) Kart. 2.50 RM.

KLEMM, WILHELM: Anorganische Chemie (Sammlung Göschen, Bd. 37). 173 Seiten mit 18 Figuren. (Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter & Co. 1935.) Lw. 1.62 RM.

Röntgenoskopie und Elektronoskopie von dispersen Systemen, Fäden, Filmen und Grenzschichten. Sonderheft der Kolloid-Zeitschrift, Bd. 69, Heft 3. Herausgegeben von WO. OSTWALD. Seite 257 bis 394. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1935.) Geh. 9.— RM.

Safety in Mines Research Board. Paper No. 89. The Ignition of Firedamp by Broken Electric Lamp Bulbs. The Appearance of the Filements. By G. ALLSOP and R. V. WHEELER. (London: Majesty's Stationery Office 1935.) 15 s net.

Safety in Mines Research Board. Paper No. 90. The Ignition of Firedamp by Coal-Mining Explosives. Part II. — Sheathed Explosives. By C. A. NAYLOR, W. PAYMAN and R. V. WHEELER. (London: Majesty's Stationery Office 1935.) 9 d. net.

SCHRÖER, ERICH: Einführung in das organisch-chemische Arbeiten. VII und 117 Seiten mit 32 Abbildungen im Text. (Berlin: Hans Robert Engelmann 1934.) Kart. 4.50 RM.

Wissenschaftliche Woche zu Frankfurt a. M. 2. bis 9. September 1934. Herausgegeben von W. KOLLE. Band II: Carcinom. 10 Vorträge. VIII und 148 Seiten mit 56 Abbildungen. Geh. 9.— RM. Band III: Probleme der Bakteriologie, Immunitätslehre und experimentellen Therapie. X und 248 Seiten mit 53 Abbildungen. (Leipzig: Georg Thieme 1935.) Geh. 15.— RM.

Zeiss-Nachrichten. Heft 8. Januar 1935. Schriftleitung F. HAUSER VDI, Jena. (Jena: Carl Zeiss.) Pro Heft 0.75 RM.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Arbeit von E. ABEL und K. HILFERDING:

Das Reaktionenspiel zwischen Oxalsäure, Jod, Jodat- und Jodion. II. Z. physik. Chem. (A) 172 (1935) 353 ist folgendes zu berichtigen:

Auf Seite 353 hat es in der zusammenfassenden Vorbemerkung Punkt 2, vorletzte Zeile, statt $7{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$ richtigerweise $1{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$ zu lauten.